ZEITSCHRIFT
FÜR
KRISTALLOGRAPHIE

(KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK, KRISTALLCHEMIE)

BEGRÜNDET VON P. GROTH

FESTBAND / P. v. GROTH

ZUM ACHTZIGSTEN GEBURTSTAG GEWIDMET

(23. JUNI 1923)

HERAUSGEBER UND SCHRIFTLEITER
PROFESSOR DR. PAUL NIGGLI
ZÜRICH

ACHTUNDFÜNFZIGSTER BAND

MIT EINEM BILDNIS DES JUBILARS IN LICHTDRUCK, 131 TEXTFIGUREN UND 8 TAFELN

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT CORPORATION
111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT COMPANY LIMITED
Berkeley Square House, London, W. 1

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

Inhaltsverzeichnis.

Geleitwort.

In einer in diesem Festbande befindlichen Arbeit weist A. E. H. Tutton darauf hin, wie die von ihm unternommene Untersuchung im psychologisch denkbar glücklichsten Momente beendigt wurde, in einer Zeit, die durch die Fortschritte der Atomphysik und Kristallstrukturlehre neue Gesichtspunkte zur Deutung der Phänome ergab.

In erhöhtem Maße gilt dies für das große Werk P. v. Groths, die »Chemische Kristallographie«, ein Werk, das sich überhaupt nur in Verbindung mit dem Namen Groth denken läßt. Es ist heute drei Wissenschaften, Mineralogie, Chemie und Physik, unentbehrlich und wird ihnen unentbehrlich bleiben. Die Erkenntnis der Notwendigkeit einer derartigen Darstellung fällt indessen in eine Zeit, in der nur ein weitausschauender Geist seine Bedeutung erfassen konnte. Und wenn wir die bis heute erschienenen Arbeiten Groths betrachten, von deren Reichhaltigkeit das beiliegende Verzeichnis einen Begriff gibt, so fällt uns immer und immer wieder auf, wie sehr all' das, was Groth geschrieben hat, Gemeingut der Wissenschaft geworden ist. Vieles bedeutete zur Zeit des Erscheinens einen Wendepunkt; man denke nur an die »Physikalische Kristallographie«. Heute gehört das, was die Arbeiten Neues vermittelten, zum eisernen Bestand der Wissenschaft. Eine größere Genugtuung gibt es aber für einen Forscher kaum als zu sehen, wie seine Anschauungen, Ideen, Darstellungsweisen immer mehr Allgemeingut werden, wie eine Darstellungsart, die zunächst mehr an den Lehrenden gerichtet ist, schließlich das Buch für die Studierenden wird.

Allein es ist überflüssig, in der Zeitschrift für Kristallographie die Verdienste des Begründers und langjährigen Herausgebers um die mineralogische Wissenschaft aufzuzählen. Schon die vielfach

übliche Bezeichnung »Groths Zeitschrift« zeigt, daß die internationalste aller mineralogischen Zeitschriften auch die persönlichste war. Vielleicht vermag der neue Herausgeber, der das schwere Amt der Nachfolge auf sich genommen hat, am besten zu ermessen, was für eine Arbeit in den mehr als 50 Bänden, die unter der Redaktion Groths herauskamen, steckt, und wie schwer es hält, die Zeitschrift in dem Sinne weiterzuführen, der ihrem Anfang würdig ist. Mit großer Freude haben daher Schriftleiter und Verlag die Anregung verschiedener Kollegen, insbesondere der Prof. Dr. A. Johnsen in Berlin und Dr. F. Zambonini in Neapel aufgenommen, bei Anlaß von Groths 80. Geburtstag einen eigenen Festband zum Zeichen der Dankbarkeit und Verehrung herauszugeben. Die vielen Zuschriften aus allen Ländern zeigten, wie sympathisch dieser Gedanke aufgenommen wurde. Mögen die hier vereinigten Arbeiten, in denen in manchen Fällen die jüngste Generation das Wort ergriff, um dem Altmeister ihre Verehrung zu bezeugen, dem immer noch so rüstigen Jubilar ein kleines Zeichen der Dankbarkeit sein. Der Herausgeber aber dankt seinerseits allen, die ihm in diesem Unternehmen Unterstützung zuteil werden ließen, sei es durch Einsendung von Arbeiten oder kleineren finanziellen Beiträgen. Besonderer Dank gebührt dem Verleger Herrn W. Engelmann für seine ausgezeichnete Mithilfe am Zustandekommen dieser Festschrift.

Zürich, im Mai 1923. P. Niggli.

Verzeichnis der Arbeiten P. H. v. Groths,
nach Jahren geordnet.

Zusammengestellt von **K. Mieleitner** (München).

1866: 1. Über den Titanit im Syenit des Plauenschen Grundes. Neues Jahrbuch f. Min. usw., 1866, S. 44—51.

2. Über einen großen Topas-Kristall im Kön. mineralogischen Museum in Dresden. Ebenda, S. 208—209.

1867: 3. Über Gesteine vom Kyffhäuser (Mitteilg. an H. B. Geinitz). Ebenda, 1867, S. 459—460.

4. Über neu gebildete Mineralprodukte auf einer brennenden Steinkohlenhalde bei Dresden. Sitz.-Ber. d. Ges. Isis in Dresden, 1867, S. 68.

1868: 5. Beiträge zur Kenntnis der überchlorsauren und übermangansauren Salze. Inaugural-Dissertation a. d. Berliner Universität. Berlin 1868. 38 Seiten.

1869: 6. Kristallographisch-optische Untersuchungen (an 12 Substanzen). Poggendorffs Annalen Bd. 135, S. 647—667.

7. Notiz über das schwefelsaure Amarin. Annalen der Chemie u. Pharmazie, 1869. S. 122—129.

8. Über die Isomorphie der Verbindungen des Quecksilbers mit 2 Atomen Chlor, Brom, Jod, Cyan. Ber. d. d. chem. Ges. Berlin 1869, S. 574—576.

9. Über die Bildung rhombischer arseniger Säure bei metallurgischen Prozessen. Berg- u. Hüttenmännische Zeitung, Jahrgang 29, S. 216—17.

10. Über Kristallform und Zirkularpolarisation und über den Zusammenhang beider beim Quarz und überjodsaurem Natrium. Monatsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin, 1869, S. 140—148.

1870: 11. Über die Isodimorphie der arsenigen und antimonigen Säure; Über den kristallisierten Kainit von Staßfurt (dann nochmals der unter 10. genannte Aufsatz). Pogg. Ann. Bd. 137, S. 414—447.

12. Über den Zusammenhang zwischen der Kristallform und der chemischen Constitution (Auszug aus d. Habilitationsrede a. d. Berliner Universität 1870). a) Monatsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin, 1870, S. 247—258; b) Neues Jahrbuch usw., 1871, S. 225—243.

12a. Über Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. Berlin 1870, S. 449—457.

13. Über den Topas einiger Zinnerzlagerstätten, besonders von Altenberg und Schlaggenwalde, sein Vorkommen und seine Kristallform. Zeitschr. d. d. geol. Ges., 1870, S. 381—414.

1870: 14. Beschreibung der Apparate zu kristallographisch-optischen Untersuchungen, welche nach den Angaben von Dr. P. Groth angefertigt wurden von R. Fuess. Pogg. Ann. Bd. 144, S. 34—55.

1871: 15. Über kristallisierten Blödit von Staßfurt (mit C. Hintze). Zeitschr. d. d. geol. Ges., 1871, S. 670—678.

1873: 16. Über die Kristallform und die optischen Eigenschaften des Wolframs und dessen Beziehungen zum Columbit (mit A. Arzruni). Pogg. Ann. Bd. 149, S. 235—240.

1874: 17. Über die Bezeichnung der hexagonalen Kristallformen. Tschermaks Min. Mitteilungen, 1874, S. 223—226.

18. Über die Kristallform und die thermoelektrischen Eigenschaften des Speiskobalts. Pogg. Ann. Bd. 152, S. 249—255.

19. Tabellarische Übersicht der einfachen Mineralien nach ihren kristallographisch-chemischen Beziehungen geordnet. 120 Seiten. Braunschweig 1874.

1875: 20. Über die Elastizität des Steinsalzes. a) Monatsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin, S. 544—549. b) Pogg. Ann. Bd. 157, S. 115—122.

21. Über das Studium der Mineralogie auf den deutschen Hochschulen. Straßburg 1875. 22 Seiten.

1876: 22. Über symmetrische Verwachsungen cirkularpolarisierender Kristalle. Pogg. Ann. Bd. 158, S. 214—224.

23. Physikalische Kristallographie und Einleitung in die kristallographische Kenntnis der wichtigeren Substanzen. XVI + 530 Seiten. Leipzig 1876.

1877: 24. Ein Beitrag zur Kenntnis des Quarzes. Zeitschr. f. Krist. Bd 1, S. 297—301.

25. Das Gneißgebiet von Markirch im Ober-Elsaß. Abhandlgn. z. geol. Spez.-Karte v. Elsaß-Lothringen, Bd. I, Heft III. Straßburg 1877.

1878: 26. Die Mineraliensammlung der Kaiser-Wilhelms-Universität Straßburg. Ein Supplement zu den vorhandenen mineralog. Handbüchern. X + 271 Seiten. Straßburg 1878.

27. Die Kristallform des Leukophans. Zeitschr. f. Krist. Bd. 2, S. 199—204.

1880: 28. Über die Kristallformen einiger Platojodonitrite. Ebenda, Bd. 4, S. 492—503.

1881: 29. Beitrag zur kristallograpischen Kenntnis des Wismuthglanzes. Eine Pseudomorphose aus dem Binnental. Ebenda, Bd. 5, S. 252—253.

30. Chemisch-kristallographische Untersuchungen (Fluoranthen). Ebenda, S. 307—308.

31. Über die Kristallformen des Triphenylmethans und einiger verwandter Körper. Ebenda, S. 476—482.

32. Einige Erwerbungen der Straßburger Universitätssammlung. Ebenda, S. 496.

1882: 33. Tabellarische Übersicht der Mineralien usw., 2. Aufl. Braunschweig 1882.

34. Natürlicher Barytsalpeter. Zeitschr. f. Krist., Bd. 6, S. 195.

1883: 35. Beiträge zur Kenntnis der natürlichen Fluorverbindungen. Ebenda, Bd. 7, S. 375—393.

36. Mitteilung einiger am Molybdänbleispath angestellter chemischer Versuche. Über farblosen Cordierit aus Brasilien. Ebenda, S. 592—594.

1884: 37. Über die Bestimmung der Elastizitätscoefficienten der Kristalle. Sitz.-Ber. d. bayer. Akad. d. Wiss., mathem.-phys. Kl., 1884, S. 280—285.

1885: 38. Die Minerallagerstätten des Dauphiné. Ebenda, 1885, S. 371—402.

39. Physikalische Kristallographie usw., 2. Aufl. Leipzig 1885.

1887: 40. Grundriß der Edelstein-Kunde. VI + 165 Seiten. Leipzig 1887.

1888: 41. Über die Molekularbeschaffenheit der Kristalle. München 1888. 29 Seiten (Festrede zum Stiftungstag d. Akad. d. Wiss.).

1889: 42. Tabellarische Übersicht der Mineralien usw., 3. Aufl. Braunschweig 1889.

1890: 43. Über ein einfaches Reflexionsgoniometer. Zeitschr. f. Krist., Bd. 17, S. 396—398.

1891: 44. Führer durch die Mineraliensammlung des bayerischen Staates in München. 331 Seiten. München 1891.

1892: 45. Übersichtstabelle der 32 Abteilungen der Kristallformen mit Erläuterungen, Beispielen und graphischer Darstellung nach Gadolin. Leipzig 1892.

1893: 46. Über neuere Untersuchungen ostalpiner Erzlagerstätten. Zeitschr. f. prakt. Geologie, 1893, S. 20—24.

1894: 47. Die Zinkerzlagerstätten von New Jersey. Ebenda 1894, S. 230—233.

1895: 48. Über molekulare Symmetrie und Asymmetrie. Ber. d. d. chem. Ges. Berlin, Jahrg. 28, S. 2510—2511.

49. Physikalische Kristallographie usw., 3. Aufl. 783 Seiten. Leipzig 1895.

1898: 50. Tabellarische Übersicht der Mineralien usw., 4. Aufl. VIII + 184 Seiten. Braunschweig 1898.

51. Die mineralogische und petrographische Sammlung. In: Allgemeiner deutscher Bergmannstag, München 1898, S. 9—31.

1899: 52. Nachtrag zum Führer durch die Mineraliensammlung des bayerischen Staates in München. München 1899. 16 Seiten.

1903: 53. Sur les notations cristallographiques. Bull. d. Soc. min. d. Fr., Bd. 26 S. 54—56.

1904: 54. Cristall-Structur and Relations to Chemical Composition. Brit. Assoc. Rep. 1904. S. 505—509.

55. Einleitung in die chemische Kristallographie. VI + 80 Seiten. Leipzig 1904.

1905: 56. Physikalische Kristallographie usw., 4. Aufl. XIV + 820 Seiten. Leipzig 1905.

1906: 57. Chemische Kristallographie, Bd. 1. VIII + 626 Seiten. Leipzig 1906.

1908: 58. Chemische Kristallographie, Bd. 2. VIII + 914 Seiten. Leipzig 1908.

1910: 59. Chemische Kristallographie, Bd. 3. VIII + 804 Seiten. Leipzig 1910.

1914: 60. Über die theoretische und experimentelle Erforschung der Kristallstruktur. Zeitschr. f. Krist., Bd. 54, S. 65—73.

61. Ringbildung und Kristallstruktur. Ber. d. d. chem. Ges., Jahrg. 47, S. 2063—2067.

1915: 62. Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Kristallstruktur. Zeitschr. f. Krist. Bd. 54, S. 497—504.

1916: 63. Die Lagerstättenabteilung der mineralogischen Sammlung des K. bayerischen Staates in München. Zeitschr. f. prakt. Geol. 1916, S. 165—177, 183—191, 208—217; 1917, S. 5—20, 93—107. Separat als: Topograpische Übersicht der Minerallagerstätten. Berlin 1917 (67 Seiten).

1917: 64. Chemische Kristallographie, Bd. 4. VIII + 801 Seiten. Leipzig 1917.

1919: 65. Chemische Kristallographie, Bd. 5. VIII + 1063 Seiten. Leipzig 1919.

66. Über den kristallisierten und amorphen Zustand organischer Verbindungen und über die sogen. flüssigen Kristalle. Die Naturwissenschaften, 1919, Heft 36.

1921: 67. Kristallographische Methoden. In: Weyl — Houben, Die Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 677—700. Leipzig 1921.

68. Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie. X + 363 Seiten. München 1921.

69. Mineralogische Tabellen (mit K. Mieleitner). 176 Seiten. München 1921.

Dazu kommt die Herausgabe der Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie, Bd. 1 bis 55, 1877—1920. Zahlreiche Referate, namentlich in dieser Zeitschrift; Nekrologe von G. Rose, Story-Maskeline, Rosenbusch, Zirkel, Fedorow u. a., bes. in den Sitz.-Ber. d. bayer. Akad. d. Wiss. Ferner Zeitungsartikel, z. B.: Eine mineralogische Wanderung durch die Schweiz (Beilage zur allgem. Zeitg. 1884, Nr. 184); M. v. Flurl (Bayerland, 1920, S. 268—270), Beschreibung der Krantzschen Kristallmodellserien usw. Die früheste Arbeit ist ein Referat nach einem Vortrag, gehalten am 11. Januar 1865 in der Isis, Dresden: Über den Zusammenhang gewisser Wolkenerscheinungen mit dem Erdmagnetismus (Sitz.-Ber. d. Ges. Isis, 1865, S. 11—16.

I. Atomanordnung und Spaltbarkeit.

Von

J. Beckenkamp in Würzburg.

Inhalt.

§ 1.
Grundtypen.

R. J. Hauy entwickelte folgende Theorie[1]: »Die Grenze der mechanischen Zergliederung, die sich in einem Kristall erreichen läßt, muß die Gestalt des integrierenden Moleküls geben, welches der Gattung des Minerals eigen ist, wozu der Kristall gehört.« Die Formen der integrierenden Moleküle aller Kristalle kann man auf drei zurückführen, das Tetraeder oder die allereinfachste Pyramide, das dreiseitige Prisma oder das einfachste unter allen Prismen, und das Parallelepipedon oder den einfachsten geometrischen Körper, dessen Flächen je zwei und zwei untereinander parallel laufen. Und da wenigstens vier Ebenen erforderlich sind, um einen körperlichen Raum zu begrenzen, so sieht man wohl, daß die drei Formen, von welchen die Rede ist, worin sich nämlich die Zahl der Flächen auf 4, 5 und 6 beläuft, auch in diesem Betracht die möglichst größte Einfachheit besitzen. »Jede Form des integrierenden Moleküls variiert indessen in ihren Dimensionen oder in der Größe ihrer Winkel, das Parallelepipedon ist bald schief-, bald rechtwinklig.«

Kongruente dreiseitige Prismen lassen sich im Sinne Hauys nur in der Weise lückenlos aneinander legen, daß je zwei benachbarte um 180° gegeneinander gedreht erscheinen; je zwei derartig gelagerte dreiseitige Prismen stellen aber ein rhombisches Prisma mit einem Winkel von 120° bezügl. 60° dar, im Verein mit der Basis also ein Parallelepiped. Auch kongruente Tetraeder lassen sich nicht lückenlos anordnen, deshalb behalf sich Hauy in der Weise, daß er je zwei Tetraeder durch ein von ihm leer gedachtes Oktaeder getrennt annahm; dadurch führte er also tatsächlich auch das Tetraeder auf ein Parallelepipedon, das Rhomboeder mit $\alpha = 60°$ zurück.

Dementsprechend legten M. L. Frankenheim[2] und A. Bravais[3] allgemein das Parallelepipedon ihren Betrachtungen zu Grunde. Im Gegensatz zu Hauy dachten sie sich aber nach dem Vorgange von L. A. Seeber und anderen die »Moleküle«, die Bausteine der Kristalle, nicht als lückenlos aneinander liegende Massen, sondern als diskrete Gebilde in den Eckpunkten der Parallelepipede. Eine derartige Anordnung heißt ein Raumgitter. Der Kristall wird hiernach nicht als ein homogenes Kontinuum, sondern als ein homogenes Diskontinuum charakterisiert.

J. Fr. Chr. Hessel[4] teilte nach ihren Symmetrieelementen die Kristalle in 32 Symmetrieklassen. Eine Charakterisierung derselben mit Hilfe von

1) Extrait d'un Mém. s. l. structure des cristaux de grenat 1781, ferner Essai d'une théorie s. l. structure des cristaux 1784.

2) Die Lehre von der Cohäsion 1833.

3) Mém. s. l. systèmes par d. points distribués regulièrement sur un plan ou dans l'espace 1848.

4) Kristallometrie oder Kristallonomie und Kristallographie 1831.

Achsen erster und zweiter Art habe ich[1]) vor kurzem veröffentlicht. Betrachten wir die Kristalle als Diskontinua, so treten zu den beiden genannten Symmetrieelementen noch zwei weitere, die von L. Sohncke[2]) zuerst eingeführten 2, 3, 4 und 6zähligen Schraubenachsen und die von A. Schönflies[3]) eingeführten Ebenen der Gleitspiegelung hinzu.

Die Gesamtheit der einem Diskontinuum zukommenden Symmetrieelemente wird nach Schönflies als »Raumsystem« bezeichnet. Bravais wies nach, daß es 14 in Bezug auf das Raumsystem verschiedene Raumgitter gibt; Fedorow 1890[4]) und (unabhängig von diesem und auf einem anderen Weg ein Jahr später) Schönflies zeigten, daß 230 verschiedene homogene Punktsysteme möglich sind. Die letzteren können auch als Durchdringungen von deckbar oder spiegelbildlich gleichen Raumgittern gedacht werden. In Bezug auf die Hesselschen Symmetrieelemente zerfallen die 14 Raumgitter sowie die 230 Punktanordnungen in 7 Systeme. Unter den 14 Raumgittern gibt es einige, welche sich als Durchdringungen von anderen Raumgittern auffassen lassen; diese sind also nicht voneinander unabhängig; es gibt im ganzen nur 6 voneinander unabhängige Raumgitter, entsprechend den 6 auf Grund des Rationalitätsgesetzes voneinander unabhängigen Syngoniearten[5]).

Das Tetraid möge als primäre, das Oktaid als sekundäre, das Hexaid oder Parallelepipedon als tertiäre, die hexagonale Dipyramide als quartäre Grundform bezeichnet werden[6]). Als Ausgang für eine analytische Behandlung eignet sich wohl im allgemeinen am besten die tertiäre Grundform; in vielen Fällen empfiehlt es sich jedoch, von der primären Grundform auszugehen. Die Erfahrung lehrt nämlich, daß innerhalb ein und derselben Raumgruppe eine Reihe von Kristallarten sich ganz bestimmten Achsenverhältnissen nähern, welche durch die Raumgruppe an sich nicht bestimmt sind, die jedoch auf bestimmte Anordnungen von Tetraedern hinweisen und somit Fingerzeige geben für die bei der Kristallisation wirkenden Kräfte.

Als Grundtypen möchte ich folgende unterscheiden:

1. den tetrakistrigonalen (*Au*-) Typus
2. den hexagonalen (*Mg*-) Typus
3. den trigonalen (Korund-) Typus.

Von diesen Grundtypen leiten sich dann weitere Typen ab.

---

1) Einteilung der Kristalle nach ihrer Flächenumgrenzung Zeitschr. f. Krist. 1923, **57**, 345 u. ff. und »Über Zwillingsbildung« Liebisch, Gedächtnisband, S. 3.

2) Die Gruppierung der Moleküle in Kristallen 1867.

3) Beitrag zur Theorie der Kristallstruktur 1888.

4) Vgl. Zeitschr. f. Krist. 1892, **20**, 25.

5) Vgl. J. Beckenkamp, Syngonie und Raumgitter. Fortschr. d. Min. Kr. u. Petr., 1920, ferner Zeitschr. f. Kr. 1923, **57**, 349.

6) Vgl. J. Beckenkamp, Einteilung der Kristalle nach ihrer Flächenumgrenzung. Zeitschr. f. Krist. 1923, **57**, 347 u. 348.

1. Tetrakistrigonaler (*Au*-) Grundtypus (flächenzentriertes Gitter).

Eine große Anzahl gleicher Kugeln ordne man in folgender Weise: Man bringe zunächst drei Kugeln so nebeneinander, daß jede die beiden anderen berühre. Die Kugelschwerpunkte bilden dann ein gleichseitiges Dreieck. Über den Schwerpunkt des gleichseitigen Dreiecks lege man eine vierte Kugel; dann berührt jede der vier Kugeln die drei anderen, und die vier Kugelmittelpunkte bilden ein (reguläres) Tetraeder. Jede der 6 Kanten des Tetraeders mache man zu einer zweizähligen Achse erster Art und wiederhole dies bezüglich der neu entstandenen Tetraeder u.s.w. Jeder Kugelschwerpunkt wird dann von 12 anderen nächst benachbarten Schwerpunkten (im gleichen Abstande) umgeben; diese letzteren bilden für sich ein spezielles Kubo-Oktaeder d. h. eine Kombination von Hexaeder und Oktaeder, deren Kombinationskante gleich dem Abstande der äußeren Punkte vom Zentralpunkte sei. Diese 12 Punkte bilden mit dem gemeinsamen Zentralpunkt 8 Tetraeder, welche sich mit je einer Kante berühren. Solche Kubo-Oktaeder lassen sich nicht lückenlos in beliebiger Anzahl im Raume aneinander legen; es bleibt zwischen je 8 Kubo-Oktaedern ein oktaedrischer Raum übrig.

Auf die 12 Punkte der ersten Sphäre folgt eine zweite Sphäre mit 6 Punkten, welche die Ecken eines (regulären) Oktaeders bilden.

Die Gesamtheit der Kugelschwerpunkte bildet ein Raumgitter, dessen primäres Elementarparallelepiped ein Rhomboeder mit dem Winkel $\alpha = 60^\circ$ darstellt. Dies besteht aus zwei gegenüberliegenden Tetraedern und einem dazwischenliegenden Oktaeder und entspricht dem Hauyschen Tetraedersystem S. 8.

Verschieben wir die Kugeln in der Richtung der Hauptachse soweit, daß dieselben jedesmal in den Schwerpunkt des Oktaeders fallen, dann stellt das ursprüngliche Rhomboeder den primären Bereich der im Oktaederschwerpunkte liegenden Kugeln dar. Das Gesamtsystem hat drei Scharen zueinander senkrechter vierzähliger Achsen erster Art, vier Scharen sechszähliger Spiegeldrehachsen und sechs zweizählige Achsen erster Art (entsprechend den 6 Tetraederkanten), besitzt also die Symmetrie der hexakisoktaedrischen Klasse. Man kann dementsprechend den Bereich eines jeden Kugelschwerpunktes auch durch ein Kubo-Oktaeder darstellen, dessen Oktaederflächen reguläre Sechsecke darstellen.

Diese Anordnung besitzt das geringste Volumen, also die größte Dichte (kompakteste Anordnung).

Statt der vier Kugeln, deren Mittelpunkte die Ecken eines Tetraeders bilden, lege ich das vorhin charakterisierte Tetraeder zu Grunde, dessen Eckpunkte mit Atomschwerpunkten besetzt sind.

2. **Hexagonaler** (*Mg*-) **Grundtypus** (innenzentriertes dreiseitig-prismatisches Gitter mit dem Achsenverhältnis $a : c = 1 : \frac{2}{3}\sqrt{6} = 1 : 1{,}63298$ ca.).

Man lege zwei kongruente Tetraeder mit je einer Fläche spiegelbildlich aufeinander. Die der gemeinsamen Fläche parallele Ebene soll als Basisebene bezeichnet werden. An eine der drei Seiten der gemeinsamen Fläche lege man ein gleichseitiges Dreieck; das Lot durch den Schwerpunkt dieses Dreiecks mache man zur dreizähligen Achse erster Art. Man erhält auf diese Art drei dreiseitige Dipyramiden. Die drei durch die Lateralecken gehenden Normalen zu der genannten dreizähligen Achse erster Art mache man zu zweizähligen Achsen erster Art; dann erhält man 6 neue dreiseitige Dipyramiden. Über den äußeren Lateralkanten konstruiere man wieder gleichseitige Dreiecke und mache wieder die Normalen durch deren Schwerpunkte zu dreizähligen Achsen erster Art usw. Die durch die oberen und unteren Ecken der Dipyramiden gehenden basischen Ebenen mache man jedesmal zu Spiegelebenen. Auch bei dem so zustande kommenden Punktsystem wird jeder Punkt von 12 anderen gleichartigen in gleichem Abstande umgeben. Die 12 äußeren Punkte bilden einen Zwilling nach dem Spinellgesetz, dessen einfaches Individuum dem Kubo-Oktaeder des vorigen Typus entsprechen würde. Die vorhin charakterisierten dreizähligen Achsen erster Art sind bezüglich des Gesamtsystems sechszählige Schraubenachsen, die Höhenlinien der dreiseitigen Dipyramiden sind dreizählige Achsen erster Art. Durch die sechszähligen Schraubenachsen und die genannten zweizähligen Achsen erster Art gehen drei Scharen von Spiegelebenen, und gegen diese unter 30° geneigt gehen drei Scharen vertikaler Ebenen der Gleitspiegelung (Schiebungsrichtung vertikal). Das Gesamtpunktsystem hat also dihexagonal-dipyramidale Symmetrie.

Auch bei diesem Typus liegen zwischen den Tetraedern oktaedrische Zwischenräume. Bei dem tetrakistrigonalen Typus stehen alle Oktaeder parallel, und zwei benachbarte Oktaeder berühren sich mit ihren Ecken; beim hexagonalen Typus berühren sich je zwei in der Richtung der Hauptachse übereinanderliegende Oktaeder spiegelbildlich mit einer Oktaederfläche. Jede Atomschicht bildet also sowohl Spiegelebene für Oktaeder als auch für Tetraeder. Auf die 12 Punkte der ersten Sphäre folgt bei dem hexagonalen Typus eine zweite Sphäre mit 6 Punkten, welche die Ecken eines dreiseitigen Prismas mit basischen Endflächen bilden.

Durch fortgesetzte lamellare Zwillingsbildung nach dem Spinellgesetz geht der tetrakis-trigonale Typus in den hexagonalen über, durch fortgesetzte Zwillingsbildung nach dem doppelten Tridymitgesetz[1]) geht der hexagonale

---

1) Beim Tridymitgesetz verwachsen drei basische Tafeln derart, daß die mittlere Tafel nach dem Gesetz: Zwillingsebene ist eine Fläche von $\{10\bar{1}6\}$ mit jeder der beiden äußeren in Zwillingsstellung steht. In regulärer Auffassung entsprechen die beiden äußeren Tafelflächen Oktaederflächen, die mittlere einer Granatoederfläche.

Typus in den tetrakis-trigonalen Typus über. Da bei dem hexagonalen Typus das Verhältnis der Länge der vertikalen Achse zur Nebenachse durch kein Symmetrie-Element festgelegt ist, so treten strenggenommen an die Stellen der Tetraeder Tetraide, speziell trigonale Pyramiden; jedoch ist erfahrungsgemäß bei einer größeren Anzahl von Kristallen die Abweichung des Achsenverhältnisses von dem idealen Werte $1 : \frac{2}{3}\sqrt{6}$ nur gering, sodaß man annehmen muß, es bestehe ein Bestreben zwischen benachbarten Atomen, gleiche Abstände also einen Aufbau aus Tetraedern zu erzielen.

3. Trigonaler (Korund-) Grundtypus.

Eine Fläche des Tetraeders lege man horizontal und betrachte diese als Basis, die gegenüberliegende Ecke als Polecke, die drei Ecken der Basis als Lateralecken, die Verbindungslinie des Poles mit dem Schwerpunkte der Basis als Höhenlinie oder Hauptachse. An eine der drei Seiten der Basis lege man parallel zur Basis ein gleichseitiges Dreieck und errichte durch den neuen erhaltenen Endpunkt ein Lot auf die Basis. Dieses Lot mache man zu einer sechszähligen Spiegeldrehachse. Die Pole der Tetraeder liegen also abwechelnd über und unter der Basis. Durch den Fußpunkt des erwähnten Lotes und die sechs diesem zunächst liegenden Punkte der Basis lege man drei Gerade, welche man zu zweizähligen Deckachsen mache. Sowohl durch die oberen als durch die unteren Pole lege man dann wieder sechszählige Drehspiegelebenen usw.

Die Pole der Tetraeder bilden nunmehr ein flächenzentriertes kubisches Gitter, entsprechen also für sich dem ersten Typus. Das Gesamtsystem enthält drei Scharen vertikaler Spiegelebenen und zwei ungleichartige Scharen horizontaler Ebenen der sechszähligen Drehspiegelung, eine Schar vertikaler sechszähliger Spiegeldrehachsen und drei gleichwertige Scharen horizontaler gleichwertiger zweizähliger Achsen erster Art. Das System besitzt also ditrigonal-skalenoedrische Symmetrie. Der Winkel des Grundrhomboeders ist $\alpha = 90^\circ$. Das Achsenverhältnis des Grundrhomboeders ist $a : c = 1 : \frac{1}{2}\sqrt{6} = 1 : 1{,}22473$; $\alpha = 90^\circ$.

Jeder Atomschwerpunkt ist von 6 auf einer Sphäre liegenden Punkten umgeben, und zwar ist jede Polecke von 6 Lateralecken, jede Lateralecke von 4 Lateral- und 2 Polecken umgeben.

Der Wirkungsbereich eines Atoms ist nach allen Richtungen um so gleichmäßiger, je größer die Anzahl der auf der ersten Sphäre liegenden Punkte ist. Von zwei Punktanordnungen, welche die gleiche Anzahl von Punkten auf der ersten Sphäre besitzen, hat diejenige die gleichmäßigere Wirkung der Atome, welche auf der zweiten Sphäre die größere Anzahl von Punkten hat. Die größtmöglichste Gleichmäßigkeit der Atomwirkung

eines homogenen Diskontinuums besitzt die Anordnung der Atomschwerpunkte nach dem ersten Typus. Die Ungleichmäßigkeit der Atomwirkung wird durch die peripherischen Elektronen veranlaßt, während wir von dem Atomkern völlig gleichmäßige Wirkung nach allen Richtungen der reinen Massenwirkung entsprechend voraussetzen dürfen. Je mehr also die Wirkung des Atomkernes über die der peripherischen Elektronen überwiegt, um so mehr wird die Anordnung des ersten Typus bevorzugt sein. Je mehr die Wirkung der peripherischen Elektronen überwiegt, um so mehr wird sich die Anordnung von der des ersten Typus entfernen. In der üblichen Tabelle des periodischen Systems nimmt die Masse des Atomkerns von oben nach unten, die Anzahl der peripherischen Elektronen von links nach rechts zu. Dementsprechend gehören zu dem ersten Typus die Kristalle der Elemente *Au*, *Ag*, *Cu*, *Pb*, aber auch Fe_{γ}, Ni_{β}, *Co*; man wird deshalb vielleicht Fe_{γ}, Ni_{β}, und *Co* in die erste Vertikalreihe einordnen (vgl. J. Beckenkamp, Leitfaden der Kristallographie, S. 389); merkwürdigerweise gehört aber auch *Al* zum ersten Typus, während *Hg* nach Aminoff zum zweiten Typus gehört.

§ 2.

Kristallisationskräfte.

Die bei der Kristallisation wirkenden Kräfte sind zum Teil auf den Atomkern, teils auf die peripherischen Elektronen zurückzuführen[1]). Die von den Atomkernen ausgehenden Kräfte sind tensoriell und können mit der Gravitation in Beziehung gebracht werden.

Nach der Theorie von Le Sage (1818) soll die Gravitation darin ihren Grund haben, daß äußerst feine unwägbare Körperchen von der Peripherie des Weltalls her in letzteres hineinfliegen und dadurch auf jeden Körper einen allseitigen Druck ausüben. Zwei benachbarte Körper würden sich auf den sich zugekehrten Seiten gegenseitig vor einem allgemeinen Bombardement schützen und dementsprechend beide nach der Mitte ihres gegenseitigen Abstandes hin einen größeren Druck erfahren als von dieser Stelle aus nach außen; der Überdruck von außen her würde also beide Körper einander näher zu bringen suchen.

In einem Vortrage (gehalten am 31. Oktober 1889 im naturwissenschaftlichen Verein zu Mülhausen im Elsaß, S. 4) bemerkte ich zu dieser Theorie: »Die Gravitation ließe sich dadurch erklären; man darf indessen billigerweise fragen: Wo sollen diese Körperchen herkommen? Wer richtet von allen Seiten auf das Weltall dieses eigentümliche Bombardement? Befriedigen kann uns diese Theorie durchaus nicht.«

1) Vgl. J. Beckenkamp, »Kinetische Atomtheorie«, Würzburg, November 1917 und Leitf. d. Krist. 1919, 399.

Später hat A. Andersohn (Die Theorie vom Massendruck aus der Ferne 1880) die Anziehung als eine aus der Kraftstrahlung aller Sterne resultierende Druckwirkung zu erklären versucht.

Der Druck eines Gases wird bekanntlich durch die thermischen Schwingungen der Moleküle veranlaßt. Die von einem heißen Körper ausgesandten Wärmestrahlen bestehen in Schwingungen, sagen wir des Äthers, und es besteht zwischen den thermischen Schwingungen der Materie und des Äthers eine Wechselwirkung. Nach dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie findet bei jedem physikalischen Prozeß eine teilweise Abgabe von Energie in Form von Wärme an den kalten Weltraum statt. Zu dem Energieinhalt eines Körpers gehören sowohl die thermischen Schwingungen der Materie als auch die in seinem Inneren vorhandenen Schwingungen des Äthers. Sowohl die Bauelemente der Peripherie, die Elektronen, als auch vermutlich die des Atomkernes, vollführen Rotationsschwingungen.

Im Gegensatz zu den gasförmigen Körpern sind die Schwingungen innerhalb der Kristalle durch die Symmetrie derselben geregelt.

Bei Bestrahlung mit Kathodenlicht senden die Elemente Röntgenstrahlen aus, deren Wellenlänge mit dem Atomgewicht abnimmt. Ich setze voraus, daß die Atome auch ohne Bestrahlung mit Kathodenlicht die gleichen Röntgenstrahlen aussenden, aber in solch schwacher Intensität, daß sie sich unserer Beobachtung entziehen. Jedes Atom muß im Gleichgewichtszustande soviel Energie von außen aufnehmen, als es aussendet. Auch diese Röntgenstrahlen gehören also mit zu dem Energieinhalt eines Kristalls, und es muß zwischen der äußeren und der inneren Intensität der Röntgenschwingung, genau wie bei den Wärmeschwingungen, ein Ausgleich stattfinden. Die von den Kernen der einzelnen Atome gleicher Art ausgehenden Röntgenstrahlen müssen miteinander interferieren. Setzen sich zwei Atome a und b in einen solchen gegenseitigen Abstand, daß die von a bei b ankommende Schwingung jedesmal bei b diejenige Schwingungsphase vorfindet, welche sie selbst bei b erzeugen würde, so würde die Schwingungsintensität zunehmen; es würde ein Überschuß der kinetischen Energie im Verhältnis zur Umgebung und infolgedessen eine Ausstrahlung nach außen eintreten, bis wieder zwischen der inneren und der äußeren Schwingung der Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Nach dem zweiten Hauptsatze muß also die Erreichung solcher gegenseitiger, mit den Wellenlängen korrespondierender Abstände begünstigt werden.

Ein drittes Atom wird das Bestreben haben, mit den beiden genannten im gleichen Abstande und zwar entweder mit diesen eine gerade Linie[1]) oder ein gleichseitiges Dreieck zu bilden. Ein viertes Atom gleicher Art wird sich entweder wieder in eine gerade Linie und in gleichen Abstand

---

(1 Vgl. Centralbl. f. Min. usw. 1916, S. 240.

mit den drei anderen Atomen zu setzen oder mit diesen die Ecken eines Tetraeders zu bilden suchen[1]).

Kombinieren sich verschiedene Atomarten zu einem gemeinsamen Kristall, so müssen sich deren Lagen gegenseitig anpassen, und diese Anpassung kann stattfinden, wenn die Wellenlängen der einzelnen Atomarten in einem einfachen numerischen Verhältnisse $1 : n$ oder im Verhältnisse $1 : n \cdot \operatorname{tg} 30^\circ$ oder im Verhältnisse $1 : n \cdot \sqrt{2}$ stehen, wobei n eine einfache ganze Zahl oder deren reziproken Wert darstellt.

Mit zunehmendem Atomgewichte werden die Abstände zwischen den Knotenpunkten kürzer, aber die Zahl der mit Atomschwerpunkten besetzten Punkte geringer, so daß das Volumen der betreffenden Kristalle mit dem Atomgewicht zunimmt, aber nicht im Verhältnisse der Atomgewichte.

Bewirken fremde Kräfte eine Annäherung der Knotenpunkte, so werden dadurch repulsive Kräfte im Kristall geweckt, welche die normale Lage wieder herzustellen suchen und umgekehrt. Der Atomkern sendet zwar Strahlen nach allen Richtungen aus, eine größere Intensität der Strahlung kommt aber nur in der Richtung der Netzlinien zustande, wo die bei einem Atom ankommende Schwingung immer wieder die dort vorhandene verstärkt. Außerhalb der Kristalloberfläche verliert sich die Schwingung sehr bald.

Der elektrisch positive Kern und die elektrisch negativen Elektronen neutralisieren einander. Die rotierenden Elektronen erzeugen ein magnetisches Feld, welches nur bei den Edelgasen astasiert ist. Das freie Atom ist also im allgemeinen elektrisch neutral, aber magnetisch. Infolgedessen haben in der Regel, wenn nicht eine gewisse Temperatur überschritten ist, die Mehrzahl der Atome das Bestreben, sich mit einem oder mehreren anderen zu einem chemischen Molekül zu vereinigen, indem ein oder mehrere Elektronen des einen Atoms in die Nähe des anderen rücken, so daß das Molekül magnetisch astasiert wird. Infolgedessen wird aber die elektrische Neutralisation gestört. Das eine Atom wird elektrisch positiv, das andere elektrisch negativ. Zwischen den Atomen eines Moleküls findet infolgedessen elektrische Anziehung, statt »Valenz«. Außerdem findet aber auch zwischen elektrisch positiven und elektrisch negativen Atomen eine, man könnte sagen, diffuse Anziehung statt, welche mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt und zwischen elektrisch gleichartigen Atomen eine entsprechende Abstoßung.

Durchdringen sich zwei oder mehrere Gitter von verschiedenen Atomen, so stehen die Elementartetraeder wohl niemals genau in einer der drei oben

---

1) Über die eigentümliche Analogie der Atomgewichte zur Akustik vgl. J. Beckenkamp, Grundzüge einer kinetischen Kristalltheorie (Sitz.-Ber. d. phys. med. Ges. Wrzbrg. 1911 und Leitfaden S. 404). Zeile 14 von oben muß es heißen: 3 : 4 = Prim : Quart statt Prim : Terz.

genannten Beziehungen $1:n$, $1:n\,\mathrm{tg}\,30^\circ$ und $1:n\cdot\sqrt{2}$. Infolgedessen muß bei der gegenseitigen Anpassung entweder eine Stauung der zu großen oder eine Dehnung der zu kleinen Abstände eintreten. Senkrecht zu den gespannten Abständen muß eine Spaltung leichter eintreten.

Die gegenseitige Wirkung der Atome aufeinander ist um so gleichmäßiger, von je mehr Atomen gleicher Art ein anderes in gleichen Abständen und gleicher Verteilung umgeben ist; und dies ist in um so höherem Maße erfüllt, je mehr die Wirkung der Elektronen gegenüber der Wirkung der Atomkerne zurücktritt.

Bei den Kristallen des *Au*-Typus wird jedes Atom in den beiden ersten Sphären von der größten Anzahl gleichartiger Atome umgeben, welche bei Kristallen überhaupt möglich ist. Der auf jedes einzelne Atom von außen wirkende Druck ist also bei diesen Kristallen der denkbar gleichmäßigste. Er ist zu vergleichen mit dem von Andersohn angenommenen von den Sternen ausgehenden Massendruck.

Mit dem allseitig gleichmäßigen Druck steht die Beobachtung im Zusammenhang, daß von *Au*, *Ag*, *Cu*, *Pb*, *Al* keine Spaltbarkeit bekannt ist; sie sind geschmeidig, lassen also eine Gleitung nach allen Richtungen zu, ohne daß sie ihren Zusammenhang aufgeben. Ihr gesamtes Verhalten wird also fast ausschließlich vom Atomkerne bestimmt.

Zum zweiten Grundtypus gehören *Be* (nach L. W. Mac Keekan), *Mg* (nach A. W. Hull), *Ti*, *Zr*, deren Zwei- bzw. Vierwertigkeit wohl die Spiegelung der Atomanordnung zur Folge hat. Auch von diesen Kristallen scheint eine Spaltbarkeit nicht bekannt zu sein.

Der dritte Grundtypus ist bisher nur in Verbindung mit dem ersten festgestellt worden.

Auffallend ist die Vertretung der Grundtypen unter den Elementen. Der erste Typus bei den schwersten Metallen, der zweite bei den leichtesten, *Be* und *Mg* sind die beiden ersten Elemente der zweiwertigen Reihe, *Ti* und *Zr* schließen sich daran an, aber in der vierwertigen Reihe. Man kann infolgedessen vermuten, daß auch der Kern nicht strukturlos ist. Wird die Struktur des Kristalls nach der vorhin entwickelten Hypothese durch die Interferenz von Schwingungen bestimmt, deren Wellenlängen von der Größenordnung der Atomabstände bei einem Kristall ist, dann könnte die Struktur des Kernes von Schwingungen bedingt werden, deren Wellenlänge wesentlich kleiner wäre als die der Röntgenstrahlen, näher liegt jedoch die Annahme, daß der Kern aus rotierenden positiven Elektronen bestehe.

Eine Spaltung, welche auf die Wirkung verschiedener Atomkerne zurückzuführen wäre, läßt sich zurzeit nicht nachweisen. Dagegen sollen für die Beziehung der Polarität und der Valenz einige charakteristische Beispiele angeführt werden.

§ 3.

Spaltbarkeit.

Bravais (Journ. d. l'école pol. 1851, 20, 167) stellte die Hypothese auf, in einem Kristall, d. h. in einem Raumgitter sei die Spaltbarkeit am vollkommensten parallel denjenigen Netzebenen, die den größten Abstand von ihren Nachbarebenen besitzen, weil der Widerstand, den der Kristall in der Richtung senkrecht zu dieser Netzebene der Zerreißung entgegengesetzt, (die Kohäsion normal zu dieser Ebene) besonders klein, dagegen die Kraft, mit welcher die Molekeln einer und derselben Netzebene einander festhalten (die tangentiale Kohäsion dieser Netzebene) besonders groß sein muß. L. Sohncke (Zeitschr. f. Krist. 1888, 13, 214ff.) erhebt gegen die Bravaissche Hypothese folgende Einwendung: bei einem Raumgitter besteht strenge Proportionalität zwischen Flächendichtigkeit der Netzebene und Abstand der Netzebene von ihrer parallelen Nachbarin. Nach Bravais und Mallard treten die verschiedenen Netzebenen des den Kristall bildenden Raumgitters als Kristallflächen in dem Maße seltener auf, als sie weniger und weniger dicht besetzt sind. Es müßte also bei jeder Substanz vollkommene Parallelität herrschen zwischen der Flächenhäufigkeit und der Reihenfolge der Spaltbarkeiten; im besonderen müßte die Fläche der vollkommensten Spaltbarkeit jederzeit auch die vorherrschende Kristallfläche sein. Dies trifft in Wirklichkeit aber keineswegs immer zu. Das Oktaeder des Flußspates und das Spaltungsrhomboeder des Kalkspates sind keineswegs die häufigsten Kristallflächen.

Bei den regelmäßigen Punktsystemen gilt jedoch die genannte Parallelität nicht. Sohncke stellt deshalb die Hypothese auf:

1. Spaltbarkeit sei am vollkommensten parallel solchen Netzebenen, bei welchen gleichzeitig die beiden Bedingungen großen Abstandes und großer tangentialer Kohäsion möglichst vollständig erfüllt sind.

2. Am häufigsten treten als Kristallflächen die dichtest besetzten Ebenen auf.

Gegenüber der Bravais-Sohnckeschen Hypothese bemerkte ich (Zeitschr. f. Krist. 1904, 39): »Ein Zerreißen eines Körpers tritt dann ein, wenn die (etwa durch das Einpressen einer Messerschneide hervorgerufene) Deformation einen solchen Betrag erreicht, daß die inneren attraktiven Kräfte den inneren repulsiven und den äußeren Kräften nicht mehr das Gleichgewicht halten können. Es tritt demnach Spaltung senkrecht zu solchen Richtungen ein, für welche die eine derartige Deformation erzeugenden äußeren Kräfte einen minimalen Wert haben«. »Die Spaltung hängt also nicht allein von dem senkrechten Abstand zweier Molekülschichten ab.« (Sitz.-Ber. d. phys. med. Ges. z. Würzbg. 1906, Sep. S. 7.)

»Die Spaltflächen sind nach der vom Verfasser schon seit vielen Jahren vertretenen Ansicht Zwillingsgrenzen submikroskopischer Aggregate inbezug auf elektrisch polare Richtungen; an den Zwillingsgrenzen stoßen gleichartige elektrische Pole aneinander.« (Verh. d. phys. med. Ges. z. Würzbg. 1918, 45, 178) »nach Bravais und Sohncke sollen diejenigen Ebenen als Spaltflächen auftreten, welche die größten Abstände zwischen den ihnen parallelen (»mit«) Massenpunkten (»besetzten Ebenen«) aufweisen. Nun hat aber z. B. Zinkblende die gleiche Atomanordnung wie der Diamant, und trotzdem spaltet jene sehr vollkommen nach dem Granatoeder, dieser nach dem Oktaeder. Also kann die Lagerung der Atomschwerpunkte wenigstens für sich allein die Spaltung nicht bedingen.« (J. Beckenkamp, Leitfaden der Kristallographie 1919, 382).

Fast die gleiche Anordnung der Atomschwerpunkte wie der Diamant und die Zinkblende hat der Kupferkies; dieser spaltet jedoch nach einer Fläche von {201}. Weitere Literatur vgl. J. Beckenkamp, Über Spaltbarkeit (Zeitschr. f. Krist. 1922, 57, 301).

Wird Spaltung durch Eindrücken einer Messerschneide erzeugt, so werden je zwei benachbarte Atome durch die Messerkante senkrecht zur Halbierungsebene der Messerkante nach entgegengesetzten Richtungen verschoben. Dadurch ändern die beiderseits der Messerkante gelegenen Atome ihre relative Lage zu den sie umgebenden Atomen, und dadurch werden elastische Kräfte erzeugt, welche die normale relative Lage zwischen den benachbarten Atomen wieder herzustellen bestrebt sind. Die Rückverschiebung der zunächst betroffenen Atome wird durch die eingedrungene Messerklinge verhindert; die normale relative Lage kann also auf jeder Seite des Messers nur dadurch wieder hergestellt werden, daß die vor der Messerkante liegenden Atome eine der Bewegung der unmittelbar an der Seite der Kante liegenden Atome entsprechende Verschiebung vornehmen; dadurch verlängert sich der Riß über die Messerkante hinaus. Der Widerstand gegen die Trennung der Atome hat einen minimalen Wert, wenn die auf die Elektronen zurückzuführenden Kräfte einen minimalen attraktiven oder einen maximalen repulsiven Wert haben.

§ 4.

Abgeleitete Typen des ersten Grundtypus.

Sollen die abgeleiteten Typen tetrakistrigonale Symmetrie behalten, dann muß die Verschiebung in gleicher Weise auf den vier Scharen von asymmorphen Achsen erfolgen.

a) Zwei Gitter des Grundtypus durchdringen sich in paralleler Orientierung derart, daß das eine gegen das andere um $\frac{1}{2} O_4$ verschoben wird.

wenn O_4 der Abstand zweier Gitterpunkte eines flächenzentrierten Gitters in der Richtung einer trigonalen Achse ist, dann liegen die Atomschwerpunkte des einen Gitters in den Mittelpunkten der Oktaeder des anderen.

Sind die Atome der beiden Gitter gleich, so entsteht ein einfach kubisches Gitter; sind beide Atomarten ungleich, dann hat das Gesamtsystem ebenfalls noch hexakisoktaedrische Symmetrie z. B. *NaCl*.

b) Durchdringen zwei Gitter mit gleichen Atomen ein drittes mit einer anderen Atomart, so daß alle Tetraeder des letzteren von den beiden anderen innenzentriert werden, so ist die Gesamtsymmetrie hexakisoktaedrisch z. B. Flußspat.

c) Durchdringen sich vier gleiche flächenzentrierte Gitter derart, daß die Schwerpunkte der Tetraeder je zweier Gitter 1 und 2 zusammenfallen und von einem Punkt des dritten oder des vierten Gitters besetzt sind, dann entsteht ein raumzentriertes Gitter. Jeder Gitterpunkt wird von einer ersten Sphäre von acht Punkten in der Richtung der Oktaedernormalen und von einer zweiten Sphäre mit sechs Punkten in der Richtung der Hexaedernormalen umgeben. Beispiele: *Li*, *Na*, Ni_α, Fe_α, *W*.

d) Beträgt die Verschiebung zweier Gitter $\frac{1}{4} O_4$, dann liegen die Atomschwerpunkte des einen Gitters in den Schwerpunkten von Tetraedern des anderen Gitters; aber nur die Hälfte dieser Tetraeder ist flächenzentriert. Sind beide Atomarten gleich, so hat das Gesamtsystem hexakisoktaedrische Symmetrie, z. B. Diamant (?)[1]), sind sie ungleich, so ist die Symmetrie hexakistetraedrisch z. B. Zinkblende.

e) Durchdringen zwei gleiche Gitter ein drittes derart, daß die Verschiebung der beiden gleichen Gitter gleich, aber entgegengesetzt ist, und weder $\frac{1}{4} O_4$ noch $\frac{1}{2} O_4$ ist, dann ist die Anordnung dyakisdodekaedrisch z. B. Eisenkies.

f) Durchdringen sich ein flächenzentriertes Gitter einer Atomart und ein innenzentriertes einer anderen derart, daß ein Viertel der Tetraeder des ersteren von den Atomen des letzteren innenzentriert wird und zwar derartig, daß nur die von den durch die Punkte des einfach kubischen Gitters gehenden trigonalen Achsen durchschnittenen Tetraeder des flächenzentrierten Gitters von Punkten des einfach kubischen Gitters innenzentriert werden dann ist die Gesamtsymmetrie pentagonikositetraedrisch z. B. Cuprit.

g) Beträgt die Verschiebung zweier oder dreier Atomarten mehr oder weniger als $\frac{1}{4} O_4$ oder als $\frac{1}{2} O_4$, so ist die Gesamtsymmetrie tetraedrisch-pentagondodekaedrisch z. B. Ullmannit.

Kristalle der Steinsalzgruppe.

Werden zwei kongruente flächenzentrierte kubische Gitter, von welchen das eine mit *Na*- das andere mit *Cl*-Atomen besetzt ist, um den Betrag

1) vgl. S. 21.

$\frac{1}{2} O_4$ parallel verschoben, dann erhält man nach Bragg die Anordnung der Atomschwerpunkte des Steinsalzes. Dieses Braggsche Strukturbild hat hexakisoktaedrische Symmetrie, während die neueren Beobachtungen für die Steinsalzgruppe höchstens pentagonikositetraedrische Symmetrie ergeben. In dem Braggschen Strukturbilde kommt die Valenz nicht zum Ausdruck, und diese Tatsache hat eine ältere Meinung von L. Meyer (Moderne Theorien der Chemie, 4. Aufl. 1883, 303) wieder in Erinnerung gebracht, daß bei den kristallisierten Körpern der Begriff des Moleküls sich nicht so scharf definieren lasse wie bei den Gasen. In einer kleinen Abhandlung (Zentralblatt f. Mineralogie usw. 1917, 97 ff.) habe ich hervorgehoben, daß der Umstand, »daß bei dem Braggschen Strukturbilde die chemische Valenz nicht zum Ausdruck komme«, die Möglichkeit einer chemischen Valenz zwischen je einem *Na*- und einem *Cl*-Atom nicht ausschließe.

Nennen wir die Verbindungslinien der Schwerpunkte je eines *Na*- und eines *Cl*-Atoms, welche zusammen ein chemisches Molekül bilden sollen, Molekülachsen, so müssen, wenn der einfache Kristall tetrakistrigonale Symmetrie besitzen soll, die Molekülachsen auf asymmorphen (windschiefen) Achsen liegen (vgl. J. Beckenkamp, Leitfaden der Kristallographie 1919, Fig. 481, in welche die Molekülachsen eingezeichnet sind).

Besitzen die einzelnen Atome die Symmetrie der Kugel, oder eines Zylinders mit kreisförmigem oder trigonalem Querschnitt, dann hat die Anordnung der homogenen Partikeln im allgemeinen die Symmetrie der tetraedrisch-pentagondodekaedrischen Klasse. Ist diese Bedingung der Symmetrie der Atome nicht erfüllt, dann ist die Symmetrie der Partikeln im allgemeinen triklin.

Es darf angenommen werden, daß infolge der Valenz eine, wenn auch nur geringe Annäherung der beiden Atome eines chemischen Moleküls stattfindet. Denken wir uns einen Würfel durch drei Medianschnitte nach den Würfelflächen in acht Teilwürfel zerlegt, so fallen dann die Moleküle vollständig innerhalb dieser Teilwürfel, und zwar mögen sie liegen in den Teilwürfeln vorn oben rechts, vorn unten links, hinten oben links und hinten unten rechts. Die Teilwürfel vorn oben links, vorn unten rechts, hinten oben rechts und hinten unten links sind unbesetzt. Sowohl die *Na*- als auch die *Cl*-Atome liegen also nahe an je zwei gegenüberliegenden Ecken der Teilwürfel. Die Molekülachsen sind dreizählige Achsen erster Art. Wären die Abstände zwischen den zu einem Molekül gehörigen Atomen ebensogroß, wie zwischen zwei Atomen, die nicht zum gleichen Molekül gehören, dann fielen alle Atompunkte in die Ecken der acht Teilgitter, entsprechend dem Braggschen Strukturbilde. Die Anordnung wäre holoedrisch. Die tetartoedrische Anordnung geht durch Zwillingsbildung nach dem Gesetze: Zwillingsachsen sind die Granatoedernormalen, in eine anscheinend pentagonikositetraedrische über, wenn die einzelnen homogenen Individuen genügend

klein und genügend zahlreich sind. Diese Symmetrie ist tatsächlich diejenige, welche bei den Kristallen der Steinsalzgruppe beobachtet wird.

Die Grenzebenen der acht Teilwürfel durchschneiden nirgends eine Molekülachse; auch bei den genannten Zwillingen nicht, denn durch die Zwillingsbildung findet nur ein Tausch zwischen den besetzten positiven und nicht besetzten negativen Teilwürfeln (Molekülzellen) statt.

Tritt zu der Valenz noch eine weitere, nicht in die Valenzrichtung fallende Asymmetrie der Atome hinzu, dann ist die Symmetrie der einfachen Partikeln triklin, mimetisch regulär.

Für die Untersuchung mit Röntgenstrahlen wird der Unterschied der Atomabstände in der Richtung der Molekülachsen bei den erwähnten Zwillingen erst recht unkenntlich. »Läßt man Röntgenstrahlen ein inniges Aggregat von sehr kleinen Kristallfragmenten durchsetzen, so superponieren sich die Interferenzpunkte, welche man von jedem einzelnen Fragment erhalten würde. Die Abweichungen der einzelnen Fragmente des Steinsalzes von der holoedrischen regulären Symmetrie sind jedenfalls nur gering und die Interferenzpunkte der einzelnen Partikeln können deshalb räumlich nur wenig voneinander abweichen.« (Ebenda S. 108.)

Die Verwachsungsebenen wird man beim Steinsalz parallel zu den Würfelflächen annehmen müssen, d. h. Ebenen, welche von keinen Valenzlinien durchschnitten werden, während die Netzlinien sich annähernd unverändert über die Zwillingsgrenzen hinaus fortsetzen.

Durch dieselben Verwachsungsebenen findet dann auch die Spaltung des Steinsalzes statt.

Diamant.

Beim C-Atom ist die Masse des Kernes relativ klein, der Einfluß der vier Valenzelektronen so charakteristisch, daß Kékulé darauf die gesamte organische Chemie aufbaute. (Siehe van't Hoff, »Die Lagerung der Atome im Raume«. Dementsprechend steht die Diamantstruktur im völligen Gegensatz zur Goldstruktur. Vgl. auch J. Beckenkamp, Zeitschr. f. Krist. 1921, **56**, 319.)

Beim Diamanten sind zwei Gitter des tetrakistrigonalen Grundtypus um $\frac{1}{4} O_4$ gegeneinander verschoben. Jeder Atomschwerpunkt des einen Gitters liegt daher im Schwerpunkte eines von Atomschwerpunkten des anderen gebildeten Tetraeders. Die erste Sphäre eines jeden C-Atoms ist also beim Diamant nur von vier C-Atomen besetzt; die Verbindungslinien eines jeden C-Atoms mit seinen vier Nachbarn entsprechen also den vier Tetraedernormalen. Dies ist allein möglich, wenn nur die Hälfte der von den Atomen des einen Gitters gebildeten Tetraeder innenzentriert ist. Das C-Atom ist also in bezug auf seine Umgebung ausgesprochen polar nach den vier trigonalen Achsen.

Stellen wir die Wirkung der *C*-Atome durch ein Tetraeder dar, so ergibt sich eine doppelte Möglichkeit: Entweder richtet jedes Tetraeder seinen vier Nachbarn die Ecken entgegen. Dann müssen wir annehmen, daß von jeder Ecke aus je ein Elektron nach der Mitte der Verbindungslinien der benachbarten Ecken abgegeben wird, und daß je zwei Valenzelektronen diese Mitte in einem Abstande von 180° umkreisen. In diesem Falle wäre die Gesamtanordnung holoedrisch. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, daß die Tetraeder des einen Gitters ihren vier Nachbarn ihre Flächen, die des anderen ihre Spitzen zukehren. Diese Anordnung würde dem Grundgesetze der Elektrostatik entsprechen, und man müßte dann annehmen, daß nur die eine Hälfte der Tetraeder ihre vier Elektronen nach dem gegenüberliegenden Tetraeder schicke. Die Atome des einen Gitters würden dadurch elektrisch positiv, die des anderen elektrisch negativ. Die Gesamtanordnung wäre dann hexakistetraedrisch wie bei der Zinkblende.

Nun besitzt in der Tat ein großer Prozentsatz der Diamantkristalle ausgesprochen hexakistetraedrische Umgrenzung, und nach V. Goldschmidt wird dieselbe Symmetrie durch die »Reflexzüge« »außer Zweifel geregelt«. »Sie ließen in vielen Fällen die Hemiedrie erkennen, wo sich aus den Oberflächengebilden ein Nachweis nicht erbringen ließ.« Gegen die Hemiedrie sprach sich besonders Van de Veen (1909) aus auf Grund pyroelektrischer Versuche. Bei der holoedrischen Auffassung steht jedes Atom gegen seine vier Nachbarn in Zwillingsstellung nach (111), bei der hemiedrischen gibt es größere Partikel von hexakistetraedrischer Symmetrie, innerhalb deren die Atome sich ihre entgegengesetzten Enden zukehren, aber der ganze Kristall besteht aus einer größeren Reihe von Partikeln. Bezüglich der Lage der Schwerpunkte besteht keine wesentliche Inhomogenität an der Grenze der einzelnen Partikeln, bei den einen ist nur die Orientierung der Tetraederecken und Flächen umgekehrt wie bei den anderen. Ein derartiges Aggregat wird ebenfalls keine Piezo-Elektrizität wahrnehmen lassen.

Die Spaltung läßt sich bei holoedrischer Annahme in der Weise erklären, daß durch die äußere Kraft (der Messerklinge) die Valenz zwischen benachbarten Atomen gelöst wird und dann die früher verbundenen Atome sich einander mit gleichen elektrischen Polen gegenüberstehen, also gegenseitig abstoßen. Bei Annahme hemiedrischer Partikel stehen sich an der Zwillingsgrenze dauernd entgegengesetzte Pole gegenüber. Durch die Mittelebenen gehen keine Molekülachsen. Die Partikel zu beiden Seiten der Zwillingsgrenze sind nur durch die tensoriellen Kräfte des Kernes miteinander verbunden, welchen die polaren Kräfte entgegen wirken. Die Spaltbarkeit spricht also mehr für die zweite Annahme.

Daß die vollkommene bezüglich sehr vollkommene Spaltbarkeit des Diamanten mit der Bravais-Sohnckeschen Erklärung der Spaltbarkeit in Widerspruch steht, wurde bereits erwähnt.

Zinkblende *ZnS*.

Nach W. L. Bragg sind zwei kongruente parallelgestellte flächenzentrierte kubische Gitter um $\frac{1}{4} O_4$ gegenseitig verschoben, die Hälfte der von den *Zn*-Atomen gebildeten Tetraeder sind also innenzentrierte. Parallele Schichten nach (110) sind alle mit *Zn*- und *S*-Atomen besetzt. Nehmen wir an, es beständen chemische Moleküle *ZnS* und zwar lägen die Molekülachsen auf asymmorphen trigonalen Achsen und es seien die Verbindungsstrecken zwischen zwei zum gleichen Molekül gehörigen Achsen etwas, wenn auch noch so wenig, kleiner als die auf derselben asymmorphen Achse liegenden Verbindungsstrecken *ZnS* zweier nicht zum gleichen Molekül gehörigen Atome, und es möge die Anordnung des schwereren *Zn*-Atoms unverändert bleiben, dann folgen senkrecht zu (110) folgende Schichten parallel zu (110) aufeinander:

1. eine Schicht mit *Zn*- und mit *S*-Atomen,
2. eine Schicht mit *S*-Atomen,
3. eine Schicht mit *S*-Atomen,
4. eine Schicht mit *Zn*- und *S*-Atomen usw.

Die Mittelebenen zwischen 2. und 3. schneiden dann nirgends eine Molekülachse.

Diese Anordnung der Atomschwerpunkte des einfachen Zinkblendekristalls hat jedoch eine tetraedrisch-pentagondodekaedrische Symmetrie. Durch innige Zwillingsverwachsung nach Ebenen, welche von keiner Valenzrichtung durchschnitten werden, hier also nach (110), kommt quasihomogene hexakistetraedrische Struktur zustande, welche wie beim Steinsalz, bei der Röntgen-Untersuchung gleiche Abstände der Atome als Mittelwert zum Ausdruck bringen muß.

Nach denselben Verwachsungsebenen findet Spaltung bei der Zinkblende statt.

Kupferkies.

Der Kupferkies ist tetragonal und zwar didigonal-skalenoedrisch mit dem Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0{,}98525$; er steht also geometrisch der Zinkblende Zn_2S_2 sehr nahe. Die Atomanordnung wurde von Burdick und Ellis bestimmt. Ersetzen wir bei der Zinkblende das eine *Zn*-Atom durch *Fe*, das andere durch *Cu*, dann erhalten wir bis auf die kleine Abweichung des Achsenverhältnisses $a : c = 1 : 1$ und $a : c = 1 : 0{,}98525$ die Atomanordnung des Kupferkieses. Bei der Atomanordnung wird abwechselnd die eine horizontale Schicht der *Zn*-Atome durch *Fe*-Atome, die andere

durch *Cu*-Atome ersetzt. Auffallenderweise ist aber die Spaltung der beiden Mineralien durchaus verschieden; sie erfolgt bei der Zinkblende vollkommen nach (101), beim Kupferkies mehr oder weniger deutlich nach (201). Setzen wir auch für Kupferkies $a : c = 1 : 1$, dann sind die Abstände der Atomschwerpunkte:

Nach (201) 0,185,
» (100) 0,500,
» (111) 0,57735,
» (101) 0,70710.

Die Spaltung beim Kupferkies erfolgt also ganz im Gegensatz zu Bravais und Sohncke nach Schichten mit dem kleinsten senkrechten Abstande. Beim Kupferkies folgen aufeinander: Parallel (201) und parallel (100) eine Schicht mit *Fe*, dann eine Schicht mit *S*, dann eine solche mit *Cu*, dann mit *S*, dann wieder mit *Fe* usw.

Bei diesem Mineral ist also weder der weiteste Schichtabstand noch die unmittelbare Nachbarschaft zweier gleicher Atomschichten maßgebend für die allerdings nur sehr unvollkommene Spaltung. Ich habe (Zeitschr. f. Krist. 1907, **43**, 43) ein Kupferkiesvorkommen von Arakawa beschrieben, welches bei vollkommen tetragonalen Winkeln nach der vertikalen Achse auffallend hemimorph ist. Die Ursache der Hemimorphie kann also hier nur entweder in der nicht hinreichenden Symmetrie der Atome oder der Art der Valenzverknüpfung liegen. Dann müssen die scheinbar tetragonal-didigonal-skalenoedrisch ausgebildeten Kristalle innige Zwillingsaggregate nach Art von Ergänzungszwillingen darstellen. Je deutlicher die Spaltbarkeit nach (201) hervortritt, um so mehr muß die Verwachsungsfläche nach (201) überwiegen.

Die Fläche (201) ist eine häufige Fläche des Kupferkieses. Denken wir, daß zwei kleine homogene Partikeln vom Kupferkies beiderseits von (201) begrenzt beim Wachsen aneinander stoßen und die polaren Kräfte nicht die Fähigkeit besitzen, eine Parallelstellung hervorzubringen, dann überwiegt der Einfluß der tensoriellen Kräfte. An den Verwachsungsflächen stoßen entgegengesetzte Pole aneinander, und die Mittelebene wird von keiner Valenzrichtung durchsetzt.

Flußspat CaF_2.

Nach W. H. Bragg sind beim Flußspat drei kongruente parallelgestellte flächenzentrierte kubische Gitter um $\frac{1}{4} O_4$ und $\frac{3}{4} O_4$ gegeneinander verschoben, so daß die Schwerpunkte der *F*-Atome in den Schwerpunkten der von den *Ca*-Atomen bestimmten acht Teilgitter liegen. Sämtliche von den *Ca*-Atomen gebildeten Tetraeder sind also innenzentriert. Legen wir in das System der *Ca*-Atome ein primäres Gitter in der Form des bekannten Hauyschen spitzen Rhomboeders mit $\alpha = 60^\circ$, welches aus einem Oktaeder mit zwei auf-

gesetzten Tetraedern besteht, und verschieben das Gesamtsystem der Atomschwerpunkte des Flußspates so, daß die *Ca*-Atome in die Schwerpunkte der Oktaeder fallen, dann fallen die *F*-Atome sämtlich in die Schwerpunkte der die Oktaeder umgebenden Tetraeder. Senkrecht zu (111) wechseln folgende oktaedrische Schichten mit einander ab: 1. *Ca*-Atome, 2. *F*-Atome, 3. *F*-Atome, 4. *Ca*-Atome usw. Nehmen wir auch beim Flußspat die Existenz von chemischen Molekülen an, deren Molekülachsen in asymmorphen trigonalen Achsen liegen, so werden von den Mittelebenen zwischen 2. und 3. diejenigen Molekülachsen durchschnitten, welche zu der betreffenden Mittelebene senkrecht stehen, d. h. ein Viertel der Gesamtheit der Molekülachsen. Es würden keine Molekülachsen durchschnitten, wenn die beiden zu einem *Ca*-Atom gehörigen *F*-Atome innerhalb des betreffenden Oktaeders lägen, d. h. wenn die Abstände *Ca*-*F* nicht $\frac{1}{4} O_4$, sondern gleich oder besser etwas kleiner als $\frac{1}{6} O_4$ wären. Unter der Voraussetzung, daß die Symmetrie der Atome den früher gestellten Bedingungen genügt, wäre dann die Symmetrie der einfachen Partikeln dyakisdodekaedrisch. Durch quasihomogene Zwillingsbildung nach dem Gesetze: Zwillingsebene ist (110), Verwachsungsebene (111), wobei das Gitter der *Ca*-Atome auch über die Zwillingsgrenze hinaus homogen bleibt, würde eine quasihomogene hexakisoktaedrische Struktur zustande kommen. Die bekannten optischen Anomalien beweisen jedoch, daß die vorhin gestellte Bedingung bezüglich der Symmetrie der Atome beim Flußspat nicht erfüllt ist. Darum hat die einfache Partikel eine niedrigere Symmetrie als die der tetrakistrigonalen Syngonie.

Durch Superposition der Interferenzpunkte der einzelnen Partikeln müßte auch in diesem Falle ein hexakisoktaedrisches System der Interferenzpunkte zustande kommen, aus welchem auf ein kubisches Gitter mit *F*-Punkten in den erwähnten Schwerpunkten der acht kubischen Teilgitter geschlossen werden müßte.

Als Spaltbarkeit wird beim Flußspat angegeben: »oktaedrisch vollkommen«.

Zur Erklärung der Spaltung genügt indessen auch das Braggsche Strukturbild, indem hierbei $\frac{3}{4}$ der Molekülachsen nicht durchschnitten werden, so daß also jedenfalls die attraktiven Kräfte senkrecht zu (111) einen minimalen Wert haben.

Eisenkies FeS_2.

Beim Eisenkies sind die beiden tetrakistrigonalen Systeme der *S*-Atome gegen das der *Fe*-Atome derart verschoben, daß die *S*-Atome wenigstens mit einer gewissen Annäherung in den Schwerpunkt einer Tetraederfläche der *Fe*-Tetraeder fallen. Die durch die *S*-Atome ausgezeichnete Tetraederfläche mag als Basis des betreffenden Tetraeders bezeichnet werden. Die verschiedenen Elementartetraeder ordnen sich derart, daß die in bezug auf

die vier *Fe*- und das *S*-Atom dreizählige Achse erster Art des Tetraeders auch für die gesamte homogene Masse dreizählige Achse erster Art bleibt.

Die vier Eckpunkte des etwa positiv gedachten Tetraeders bestimmen ein Hexaeder; durch den Mittelpunkt der Verbindungslinie einer positiven und einer nächstbenachbarten negativen Würfelecke lege man senkrecht zu einer der beiden anstoßenden Würfelflächen eine zweizählige Schraubenachse mit der Länge der Würfelkante als Schiebungsstrecke und wiederhole diese Schraubenachsen entsprechend der genannten trigonalen Achse erster Art. Dann erhält man eine tetraedrisch-pentagondodekaedrische Anordnung von gleicher Anzahl der Atome *Fe* und *S*; zentriert man dann auch noch jedesmal die einer schon durch *S* zentrierten basischen Tetraederfläche gegenüberliegende Fläche des benachbarten Tetraeders durch ein *S*-Atom, so entstehen parallel zu den Flächen von $\{100\}$ Ebenen der Gleitspiegelung, und man erhält so die Atomanordnung des Eisenkieses.

Ersetzt man die *Fe*-Atome durch *Ni*-Atome, die zuerst erhaltenen *S*-Atome durch *Sb*-Atome und läßt die zuletzt erhaltenen Stellen mit *S*-Atomen besetzt, dann erhält man die Atomanordnung des Ullmannites.

Die Symmetrie des Gesamtsystems des Eisenkieses bleibt erhalten, wenn *S* nicht in den Flächenschwerpunkten, sondern nur auf der trigonalen Höhenlinie liegt; die Symmetrie des Ullmannits bleibt erhalten, nicht nur wenn die Punkte *S* und *Sb* auf der betreffenden Höhenlinie verschoben werden, sondern auch noch, wenn die Abstände der *S*- und der *Sb*-Atome von den Flächenschwerpunkten ungleich werden. Nach Ewald beträgt der gegenseitige Abstand zweier benachbarter *S*-Atome beim FeS_2 0,223 bis 0,225 des Abstandes der *Fe*-Atome; beim MnS_2 mit außerordentlicher Genauigkeit 0,200 der *Mn*-Atome. Die entsprechenden basischen Schwerpunkte haben einen gegenseitigen Abstand von 0,333.

Die Symmetrie des Eisenkieses ist die gleiche wie die vorhin für die einfachen Partikeln des Flußspates abgeleitete, und wir können annehmen, daß auch die Molekülachsen bei beiden Mineralien sich entsprechen. Der Unterschied besteht in dem Abstande der *S*-Atome von den *Fe*-Atomen.

Beim Flußspat wurde die Möglichkeit in Frage gezogen, daß ein Abstand von gleich oder kleiner $\frac{1}{6} O_4 = 0{,}1666\ldots$ zwischen den *Ca*- und *F*-Atomen bestehe; die Beobachtung beim Eisenkies ergibt im Mittel 0,388. Die *S*-Atome können also nicht in dem Oktaeder liegen, dessen Schwerpunkt mit einem *Fe*-Atom besetzt ist. Dabei liegen beim Pyrit auch keine Zwillinge vor, welche einen Mittelwert für die Lage der *S*-Atome liefern könnten. Beim Eisenkies folgen in der Richtung senkrecht zu den Würfelflächen aufeinander folgende hexaedrische Schichten:

1. eine Schicht mit *Fe*-Atomen,
2. und 3. Schichten mit *S*-Atomen,
4. und 5. Schichten mit *S*-Atomen,
6. eine Schicht mit *Fe*-Atomen usw.

Die Schichten 2. und 3. einerseits, sowie 4. und 5. andererseits fallen sehr nahe aneinander.

Bestände das Bestreben der *S*-Atome, in dem Schwerpunkte der Basisflächen sich festzusetzen, so wäre die Abweichung in allen Fällen derart, als ob ein gegenseitiger Druck der *S*-Atome dieselben aus der Basisebene herauszudrücken suchte, und da jedes *S*-Atom gleichzeitig drei Würfelflächen angehört, so muß es sich in der Richtung seiner trigonalen Achse von seinem *Fe*-Atom entfernen.

Senkrecht zu den Oktaedernormalen erfolgt die gleiche Schichtenfolge.

Man kann annehmen, daß infolge des gegenseitigen Druckes der *S*-Atome ein Bestreben der *S*-Schichten bestehe, sich von ihren Mittelebenen zu entfernen. Sowohl die Mittelebenen nach (100) als nach (111) durchschneiden beim Eisenkies wenigstens einen Teil der Molekülachsen.

Die Spaltung wird beim Eisenkies als »recht undeutlich nach (100), auch (111)« angegeben.

Cuprit Cu_2O.

Die Atomanordnung wurde von W. H. und W. L. Bragg bestimmt. In den Schwerpunkt eines der von den *Cu*-Atomen gebildeten Tetraeders lege man ein *O*-Atom und mache die durch das *O*-Atom gehenden vier Höhenlinien zu dreizähligen Achsen erster Art, besetze alle Tetraederschwerpunkte, durch welche diese vier trigonalen Achsen erster Art hindurchgehen, mit *O*-Punkten und mache dann wieder alle mit *O*-Punkten besetzten Höhenlinien der Tetraeder zu dreizähligen Achsen erster Art.

Nach (111) folgen aufeinander: eine Schicht mit *Cu*-Atomen, dann zwei Schichten mit *O*-Atomen, dann wieder eine Schicht mit *Cu*-Atomen usw.

Spaltbarkeit oktaedrisch ziemlich vollkommen.

Schwefel.

Eine merkwürdige Struktur besitzt der Schwefel. Das Achsenverhältnis des rhombischen Schwefels ist:

$$a : b : c = 0{,}813 : 1 : 1{,}903$$
$$= 0{,}813 : 1 : \tfrac{4}{3}\, 1{,}427 \text{ also annähernd}$$
$$= 0{,}816 : 1 : 1{,}414$$
$$= g_4 : 2\, o_4 : l_4.$$

Dasselbe Achsenverhältnis entspricht aber auch annähernd dem Verhältnisse:

$$0{,}8 : 1 : 2 = \tfrac{4}{5} h_4 : h_4 : 2 h_4.$$

Der Wert 1,903 liegt ungefähr in der Mitte zwischen $\frac{4}{3} \times 1,414 = 1,885$ und 2,0. Man kann also vermuten, daß das tatsächliche Achsenverhältnis des Schwefels durch Überlagerung der beiden verschieden orientierten kubischen Gitter erzeugt wurde.

Die Braggschen röntgenogrammetrischen Untersuchungen konnten nicht zu Ende geführt werden. Bragg kam zu dem Resultat, daß dem Schwefel ein Gitter zugrunde liegt mit dem Achsenverhältnis 0,813 : 1 : 1,903, daß die Basisflächen zentriert seien und daß zwischen diesen noch sieben andere flächenzentrierte Gitter gleichfalls einzuschalten seien. Betrachten wir die acht Eckpunkte des Braggschen Gitters als Punkte eines kubischen Gitters, dessen Achsen g, o, l parallel mit den Achsen a, b, c des Schwefels gehen, so liegen zwischen den der zentrierten rhombischen Basis entsprechenden beiden Flächen bei dem kubischen Gitter tatsächlich noch sieben gleichartige Schichten parallel zu den beiden Endflächen. Betrachten wir dagegen die genannten Eckpunkte als Ecken von zwei übereinanderliegenden deformierten Würfeln mit der Diamantstruktur, so müssen zwischen den beiden Endflächen des Braggschen Gitters ebenfalls noch sieben gleiche Schichten liegen. Die Gesamtperiode setzt sich deshalb nicht aus vier, wie bei dem gewöhnlichen Diamanttypus, sondern aus acht Schichten zusammen.

Bei den Schichten 1, 9, 17 . . . decken sich die Eckpunkte mit Gitterpunkten der beiden kubischen Systeme. Weil diese gleichzeitig Punkte der beiden Gitter sind, so besitzen sie eine geringere thermische Bewegungsfreiheit und müssen deshalb bei der Röntgenbestrahlung schärfere Interferenzpunkte liefern. Die Punkte dieser Schichten 1, 9, 17 . . . , in welchen also bei Überlagerung der beiden Gitter Punkte der beiden Gitter zusammenfallen, und die deshalb gegenüber den Wärmeschwingungen stabiler sein müssen, konnten von Bragg allein bestimmt werden.

Jeder Atompunkt ist von vier nächstliegenden anderen Punkten umgeben, welche auf einer Kugelfläche liegen; es folgt dann eine zweite Sphäre, welche wiederum von vier Atomen besetzt ist.

Der Schwefel zeigt keine Spaltbarkeit, ist aber im Gegensatz zu den edlen Metallen spröde; er ist ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität, und deshalb sind seine Atome stark elektrisch polar und lassen Zwillingsstellungen nur schwer zu. Die Hemiedrie dürfte in ähnlicher Weise zu erklären sein, wie beim Diamanten.

Graphit.

Die Atomanordnung des Graphits wurde von Debye und Scherrer untersucht. Bei einem flächenzentrierten Gitter bilden je acht nächstbenachbarte Punkte ein Parallelpipedon (Rhomboeder), welches ein Oktaeder mit zwei gegenüberliegenden Flächen dieses Oktaeders aufgesetzten Tetraedern

einschließt. Beim Diamant durchdringen sich zwei kongruente flächenzentrierte Gitter derart, daß jeder Massenpunkt des einen Gitters im Schwerpunkte eines der beiden Tetraeder liegt. Wird bei jedem der beiden flächenzentrierten Gitter nur die Hälfte der Gitterpunkte mit Massenpunkten besetzt und zwar derart, daß nur die eine der vier Scharen von dreizähligen Achsen als solche erhalten bleibt, und verschiebt man längs dieser einen Schar die beiden flächenzentrierten Gitter derart, daß an die Stelle des innenzentrierten Tetraeders ein basiszentriertes Tetraeder tritt, d. h. um $\frac{2}{3}$ des Abstandes der Polecken des eben genannten Rhomboeders, von der mit einem C-Atom besetzten Ecke ausgehend, dann erhält man mit großer Annäherung die Graphitstruktur.

Debye und Scherrer bemerken, daß der Abstand der basischen Schichten bei Graphit mit Leichtigkeit bis auf 15% des ursprünglichen Abstandes dauernd zu steigern war. Diese »äußerst merkwürdige« Erscheinung zeigt, »wie locker die Bindung der Basisschichten« miteinander ist. Ich sprach schon früher (Sitz.-Ber. d. phys. med. Ges. zu Würzburg 1906, S. 13) die Vermutung aus, daß der Graphit an sich das halbe spez. Gewicht des Diamanten besitze; das wäre richtig, wenn dasselbe 1,75 wäre, dann müßten aber etwa 13% des Kohlenstoffes an der Kristallstruktur unbeteiligt intermolekular verteilt sein.

Der Graphit gehört zu denjenigen Kristallen, welche nach einer Ebene sehr blättrig sind. Wahrscheinlich infolge von Zwillingsbildung, wie sie ähnlich beim Diamant erwähnt wurde, entsteht die überwiegende Ausbildung nach einer Ebene, der Verwachsungsebene, und nach dieser erfolgt die sehr vollkommene Spaltung, weil gleiche Pole aneinander stoßen und die Mittelebenen zwischen beiden von keinen Valenzen durchsetzt werden.

Arsen, Antimon und **Wismut** besitzen eine Atomanordnung, welche nach W. H. und W. L. Bragg aus zwei sich durchdringenden rhomboedrischen Gittern mit den Winkeln $\alpha = 54° 8'$ bei As, $56° 36'$ bei Sb, $57° 16'$ bei Bi besteht. Wäre $\alpha = 60°$, dann läge auch bei diesen Elementen Diamantstruktur vor. Sie spalten vollkommen nach der Basis.

Die Erklärung derselben ist wohl dieselbe wie beim Graphit.

Quarz, SiO_2.

Eine vollständige experimentelle Bestimmung der Atomanordnung liegt meines Wissens für den Quarz bis jetzt nicht vor. W. H. Bragg führte dieselbe auf ein dreiseitig prismatisches Gitter mit den Dimensionen $a : c = 1 : 1,1$ zurück. »Es sind drei Raumgitter von der angegebenen Form vorhanden«, und mit jedem ist ein Molekül SiO_2 verbunden. Die Schwierigkeit besteht anscheinend darin, daß es keine Quarzkristalle gibt, welche nicht nach dem Dauphinéer-Gesetz verzwillingt sind. In den Schichten 1, 4, 7, fallen die Si-Atome für beide Zwillingslagen zusammen. In diesen vollführen

die *Si*-Atome daher schwächere thermische Schwingungen und geben schärfere Interferenzen bei der Röntgendurchleuchtung. Sie wurden deshalb allein von Bragg beobachtet.

Bei der von mir spekulativ abgeleiteten Struktur (vgl. Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chemie 1920, 110, 290 ff. und Neues Jahrb. f. Min. usw. 1923 Beilagenband 48, S. 23 ff.) war vorausgesetzt worden, daß die vertikalen Atomabstände alle einander gleich seien. Bezeichnet man den Abstand zweier *Si*-Atome in der Richtung der Trapezoederzonenachse mit T, dann müßte in diesem Falle der Abstand der horizontalen Schichten in der Richtung dieser Zonenachse $\frac{1}{9}T$ sein. (In der ersten genannten Zeitschr. S. 303 steht infolge eines Druckfehlers statt dessen $\frac{1}{6}T$).

In Ebenen nach $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$, $(10\bar{1}0)$ und (0001) folgen Schichten mit *O*-Atomen unmittelbar nebeneinander.

G. Rose erwähnt »Spaltbarkeit parallel den Flächen des Haupt- und Gegenrhomboeders in gleichem Grade«. Breithaupt gibt an »spaltbar primär rhomboedrisch und prismatisch, selten deutlich, oft in muscheligen Bruch übergehend«. Kenngott tauchte glühend gemachte Quarzkristalle in kaltes Wasser und erhielt Blätterdurchgänge »parallel verschiedenen Flächen des Quarzoides« aber ohne einen auf Hemiedrie hinweisenden Unterschied in Lage und Deutlichkeit also wie Rose in gleicher Weise nach $(10\bar{1}1)$ und $(01\bar{1}1)$. E. Mallard erhielt auf einer sehr dünnen Platte nach $(11\bar{2}0)$ durch Drücken mit einer Nadelspitze zwei Systeme von Spaltrichtungen mit spiegelnden Flächen des Grundrhomboeders und zwei weitere mit $(10\bar{1}0)$ und (0001). Unter dem Mikroskop fand er, daß die letzteren aus alternierenden Flächen der ersteren zusammengesetzt waren. Die Flächen $(10\bar{1}0)$ und (0001) werden jetzt in der Regel nicht als Spalt- sondern als Gleitflächen betrachtet.

Rutil TiO_2 und Zirkon $ZrO_2 SiO_2$.

Beide Mineralien kristallisieren tetragonal mit einem Achsenverhältnis von ungefähr $a : c = 1 : \frac{2}{3}$. Die Atomanordnung wurde von L. Vegard bestimmt. Hiernach bilden beim Rutil die *Ti*-Atome ein raumzentriertes kubisches Gitter, dessen *c*-Achse im angegebenen Verhältnis komprimiert wurde. Die *O*-Atome liegen auf den beiden durch die *Ti*-Atome gehenden Zwischenachsen und zwar abwechselnd in der einen basischen Schicht nach der einen, in der darüberliegenden Schicht nach der anderen und zwar beiderseits in gleichen Abständen $1{,}99 \times 10^{-8}$ von den *Ti*-Atomen. Der Abstand der *Ti*-Atome in der Richtung der *a*-Achse ist 9,05. Eine vertikale Mittelebene zwischen je zwei *Ti*-Schichten nach (100) hat deshalb in der Richtung der Zwischenachse den Abstand $\frac{9{,}05\sqrt{2}}{4} = 3{,}20$ von einem *Ti*-Atom.

Beim Zirkon wird der entsprechende Abstand $\frac{9{,}20\sqrt{2}}{4} = 3{,}25$. Der Abstand der *O*-Atome von den *Zr*-Atomen ist 2,71. Man muß daher annehmen, daß beim Zirkon die Mittelebene zwischen 2 *O*-Schichten nach (100) die Peripherie der äußeren Elektronen der *O*-Atome durchschneidet, während beim Rutil ein größerer Spielraum übrig bleibt. Ähnlich verhält es sich bezüglich der Ebenen (110).

Beim Rutil wird die Spaltbarkeit nach (110) als »recht vollkommen«, die nach (100) als »etwas weniger vollkommen« angegeben. Dagegen beim Zirkon Spaltbarkeit nach (110) und nach (100) »meist wenig vollkommen«.

§ 5.

Abgeleitete Typen des zweiten Grundtypus.

Das **Iridosmium** ist nach G. Aminoff ein Mischkristall von Osmium und Iridium nach dem *Mg*-Typus.

Während beim eigentlichen *Mg*-Typus das Achsenverhältnis $a:c$ ungefähr gleich $1:\frac{2}{3}\sqrt{6} = 1:1{,}63298$ ist, ist beim **Cadmium**-Typus $a:c$ ungefähr gleich $1:\frac{4}{3}\sqrt{2} = 1:1{,}8856$. Bezeichnen wir beim flächenzentrierten kubischen Gitter wieder die Punktabstände in den Richtungen [100], [111], [110], [112] mit h_4, o_4, g_4, l_4, so ist $o_4:g_4 = 1:\frac{1}{6}\sqrt{6}$, $o_4:l_4 = 1:\frac{1}{2}\sqrt{2}$. Es bestehen also beim *Mg*- und *Cd*-Typus ziemlich einfache Zahlenbeziehungen der entsprechenden Punktabstände. Beim *Cd*-Typus treten an Stelle der Tetraeder Tetraide, deren horizontale Kanten 1,73205 und deren gegen die Basis geneigte Kanten 1,9140 sind, wenn der Abstand der Atomschwerpunkte beim *Mg*-Typus in der Richtung der Nebenachsen gleich 3 gesetzt wird. Um jedes Atom des *Cd*-Typus liegen zunächst 6 Punkte auf einem horizontalen Kreis, dann folgt eine zweite Sphäre mit ebenfalls 6 Punkten auf einer Kugelschale. Man kann den *Cd*-Typus aus dem *Mg*-Typus in der Weise ableiten, daß man in der Richtung der Nebenachsen des letzteren die Punkte 1, 4, 7 . . ., in der Richtung der Zwischenachsen die Punkte 1, 2, 3 . . . und in der Richtung der Hauptachse die Punkte 1, 5, 9 . . . mit Atomschwerpunkten besetzt, die übrigen aber unbesetzt läßt. Man kann also den *Cd*-Typus als nur teilweise besetzten *Mg*-Typus betrachten.

Von den Elementen gehört nach Hull außer *Cd* noch *Zn* zu diesem Typus.

Andererseits liegen nach G. Aminoff beim Zinkit ZnO, beim Jodsilber AgJ (und vermutlich wohl auch beim Wurtzit ZnS) zwei Gitter vom *Mg*-Typus vor, welche gegeneinander in der Richtung der Hauptachse um den Betrag $\frac{5}{8}$ bzgl. $\frac{3}{8}$ verschoben sind, wenn der Abstand zwischen zwei Punkten des einfachen *Mg*-Gitters gleich 1 gesetzt wird. Die Eckpunkte des einen

Gitters liegen also in den Schwerpunkten von Tetraedern des anderen Systems. Aber von jedem ist nur die Hälfte der Tetraeder innenzentriert.

Zinkit hat mit der Zinkblende gemeinsam, daß sowohl jedes Atom *Zn* sich mit 4 Atomen *O* gleichmäßig umgibt, und jedes Atom *O* mit 4 Atomen *Zn*, dasselbe gilt von Jodsilber. Zinkit und Jodsilber gehören indessen zum hexagonalen Grundtypus, Zinkblende zum tetrakistrigonalen.

Marshit *CuJ* und Miersit (Mischkristalle von $4\,AgJ \cdot CuJ$) haben nach Aminoff Zinkblendestruktur.

Legt man zwei *Hg*-Atome übereinander und ordnet deren Schwerpunkte nach dem *Cd*-Typus, so erhält man nach Absén und Aminoff die Struktur des kristallisierten Quecksilbers. Auch das Achsenverhältnis ist beim *Zn*, *Cd* und *Hg* fast dasselbe. (1,86, 1,89, 1,88.)

Nach neueren Untersuchungen hat auch *BeO* die Struktur des *ZnO*.

Etwas abweichend von dem *Mg*-Typus ist die von R. M. Bozorth abgeleitete Struktur des CdJ_2. Die *Cd*-Atome bilden ein dreiseitiges prismatisches Gitter, ebenso jedes der beiden Jodsysteme. Es wechseln übereinander ab in der Schicht 0 etwa die *Cd*-Atome, in der Schicht $\frac{1}{4}$ Jod-Atome, in $\frac{2}{4}$ ist keine Besetzung, in der Schicht $\frac{3}{4}$ liegen die anderen *J*-Systeme. In jedem von den *Cd*-Atomen gebildeten dreiseitigen Prisma mit Basis liegt ein *J*-Atom in der durch den Schwerpunkt der Basis gehenden Vertikalen, aber in den benachbarten Prismen abwechselnd in der Höhe $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$. Es folgen also übereinander eine Schicht mit *Cd*-Atomen, dann zwei Schichten mit *J*-Atomen, dann wieder eine Schicht mit *Cd*-Atomen usw. Der Abstand zwischen den beiden *J*-Schichten ist also doppelt so groß, als der zwischen einer *J*- und einer *Cd*-Schicht. Denken wir uns die Tetraeder des *Mg*-Typus eingezeichnet, so sind beim CdJ_2 alle, beim *AgJ* nur die Hälfte innen mit *J*-Atomen besetzt. Durch den gegenseitigen Druck der *J*-Schichten rücken jedoch diese aus den Schwerpunkten der Tetraeder auf der trigonalen Achse bleibend mehr auseinander.

Beim Pyrochroit $Mn(OH)_2$ und Brucit $Mg(OH)_2$ wechseln ebenfalls basische Schichten in folgenden Abständen übereinander: Eine Schicht mit Metallatomen, dann zwei Schichten mit (*OH*) und zwar die eine in der einen Hälfte der dreiseitigen Elementarprismen im Abstande $\frac{1}{5}$, in der anderen $\frac{4}{5}$, dann wieder eine Metallatomschicht im Abstande 1 von der ersten Metallatomschicht usw. Jede der drei Schichten bildet ein dreiseitig-prismatisches Gitter; die (*OH*)-Gruppe liegt auf der vertikalen Achse der dreiseitigen Elementarprismen. Bei diesen beiden Mineralien ist jedoch das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1{,}4001$, also mit sehr großer Annäherung gleich dem regulären Wert $l_4 : o_4 = 1 : 1{,}41421$. Die Symmetrie von CdJ_2, $Mn(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$ ist ditrigonal-skalenoedrisch.

Wie beim Pyrit FeS_2 und Ullmannit *NiSbS*, so liegen auch beim CdJ_2, beim $Mn(OH)_2$ und beim $Mg(OH)_2$ die nichtmetallischen Schichten weiter

auseinander oder, was dasselbe bedeutet, die nichtmetallischen Schichten liegen näher bei den metallischen Schichten als bei einander. Man muß also wohl annehmen, daß dies eine Folge der größeren gegenseitigen Anziehung zwischen den verschiedenartigen Atomen ist.

Während *Be* und *Mg* keine Spaltbarkeit besitzen, besitzen die Abkömmlinge des hexagonalen Grundtypus tafelförmige Ausbildung nach der Basis, verbunden mit vollkommener Spaltbarkeit nach dieser Fläche. Es scheint diese Ausbildung mit dem zwillingsartigen Bau dieses Grundtypus in Zusammenhang zu stehen, entsprechend den Spinellzwillingen, welche ebenfalls nach der Zwillingsebene meist tafelförmig ausgebildet sind. Zwischen der Ablagerung zweier in vertikaler Richtung übereinander liegender Atome liegt deshalb eine längere Zeit, als für die in horizontaler Richtung benachbarten Atome. Es können also elektrische Gegensätze in vertikaler Richtung in der Zwischenzeit kompensiert werden; und es bleiben dann für die Kohäsion nur die attraktiven Kräfte des vom Atomkern abhängigen Gitters übrig.

§ 6.
Abgeleitete Typen einer Kombination des ersten und zweiten Grundtypus.

Rhomboedrische Karbonate $R''CO_3$.

Als eine Durchdringung des tetrakistrigonalen mit dem hexagonalen Grundtypus kann die Struktur der rhomboedrischen Karbonate $R''CO_3$ betrachtet werden. Die Anordnung der *C*- und der R''-Atome sind Abkömmlinge des ersten, die *O*-Atome entsprechen dem zweiten Typus. Die Ecken der gleichseitigen Dreiecke einer basischen *O*-Atomschicht des hexagonalen Typus bilden abwechselnd die gemeinsame Basis zweier übereinanderliegender Tetraeder, dann zweier übereinanderliegender Oktaeder. In den Schwerpunkt einer oktaedrischen Basis lege man ein *C*-Atom. Die drei Höhenlinien dieses gleichseitigen Dreiecks geben dann die drei Nebenachsen an; und die Schwerpunkte aller von diesen durchsetzten Oktaederflächen besetze man mit weiteren *C*-Atomen; da alle mit *C*-Atomen besetzten Punkte gleichartig sind, so ergibt sich daraus die Anordnung der *C*-Atome in den betreffenden Basisebenen. In der nächst benachbarten *O*-Schicht besetze man wieder den Schwerpunkt einer Oktaederfläche mit einem *C*-Atom, doch darf dieser *C*-Punkt nicht vertikal über einem *C*-Punkt der darunterliegenden Schicht liegen. Die übrigen *C*-Punkte dieser Schicht findet man wie vorhin. Macht man dann alle mit *C*- und *O*-Punkten besetzten horizontalen Ebenen zu sechszähligen Spiegeldrehebenen, so erhält man sämtliche *C*-Punkte. Nach W. L. Bragg liegen die R''-Punkte jedesmal in der Mitte zwischen zwei vertikal übereinanderliegenden *C*-Punkten. Infolge der Anziehung zwischen den *C*- und den *O*-Atomen ist der Abstand *C*-*O* in der Richtung der Nebenachsen nur

ungefähr $\frac{3}{10}$ des Abstandes C-C, während man nach der vorigen Ableitung $\frac{1}{3}$ erhalten würde.

Die C-Atome und die R''-Atome der rhomboedrischen Karbonate bilden je ein flächenzentriertes rhomboedrisches Gitter mit dem annähernden Achsenverhältnisse $a : c = 1 : 0,8165 = 1 : \frac{2}{3} \cdot 1,22473$. Betrachten wir den regulären Würfel als ein Rhomboeder, so hat er das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1,22473$. Setzen wir die c-Achse des Würfels und die des rhomboedrischen Karbonats einander gleich, dann sind die a-Achsen der letzteren $\frac{3}{2}$ mal so groß. Die beobachteten Werte von c sind bei $MgCO_3 = 0,8095$, bei $CaCO_3 = 0,8543$, bei $MnCO_3 = 0,8183$, bei $FeCO_3 = 0,8171$, bei $ZnCO_3 = 0,8062$. Es weicht also nur der Wert von $CaCO_3$ beträchtlich von dem regulären Werte ab. Über die vermutliche Ursache dieser Abweichung vgl. J. Beckenkamp: Zur Struktur der Mineralien der Kalzit- und Aragonitgruppe (Zentralblatt f. Mineralogie usw. 1917, 25).

Die Anordnung der $R''CO_3$-Atome ist hiernach zentrisch-symmetrisch; tatsächlich aber ist bei Kalzit in vielen Fällen nachgewiesen worden, daß die Hauptachse polar ist, (vgl. J. Beckenkamp: Geometrische Eigenschaften der Kristalle 1915, S. 120 u. ff.) und daß das scheinbare Inversionszentrum die Folge von Zwillingsbildung ist nach dem Gesetz: Zwillingsachsen sind die Nebenachsen (vgl. ebenda S. 183). Nehmen wir an, daß bei $R''CO_3$ nicht nur Ionen sondern auch Moleküle vorhanden sind, und daß die zum gleichen Molekül gehörigen Ionen etwas näher bei einander stehen, dann ergibt sich ohne weiteres Hemimorphie nach der Hauptachse auch bezüglich der Anordnung der Atomschwerpunkte.

Parallel zu den Flächen (100) (Spaltungsrhomboeder) liegen unmittelbar nebeneinander je zwei Schichten mit O-Atomen, welche von Schichten, die gleichzeitig C-, O- und R''-Atome enthalten, beiderseits eingeschlossen werden (vgl. J. Beckenkamp: Über Spaltung und Gleitung beim Kalkspat in Verh. d. phys. med. Ges. z. Würzbg. 1922). Die Mittelebenen zwischen den beiden O-Schichten begrenzen ein System von rhomboedrischen Zellen, deren Kanten an den beiden Polecken beim Kalkspat einen Winkel von $101° 55'$ einschließen, (die Neigung der Flächen gegen die Hauptachse ist bei $MgCO_3$ $\alpha = 46° 54'$, bei $MnCO_3$ $\alpha = 46° 33'$, bei $FeCO_3$ $\alpha = 46° 39'$, bei $ZnCO_3$ $\alpha = 47° 03'$, bei $CaCO_3$ $\alpha = 45° 24'$; der aus obiger Konstruktion abgeleitete theoretische Wert ist $\alpha = 46° 41' 10''$. In der einen Hälfte der Schwerpunkte einer jeden Zelle liegen die Schwerpunkte der Ca-Atome, in der anderen die der C-Atome. Mit den C-Atomen liegen in derselben Zelle je drei Schwerpunkte von O-Atomen in der durch den Schwerpunkt des C-Atoms gehenden wagrechten Ebene im gleichen Winkelabstand von 120°. Wir wollen diese Art von rhomboedrischen Zellen Ionenzellen nennen und zwar die mit Ca-Atomen besetzten als Kationenzellen, die mit CO_3 besetzten als Anionenzellen bezeichnen.

Der Kalkspat spaltet sehr vollkommen nach dem Rhomboeder (100). Erfolgt demnach die Spaltung längs den genannten Mittelebenen, so bleiben die Ionenzellen erhalten; die Spaltung geht dann weder durch eine Kationen- noch durch eine Anionenzelle.

Außer den genannten Mittelebenen parallel (100) gibt es drei andere Scharen von Mittelebenen zwischen zwei O-Schichten, welche den Flächen des nächst stumpferen Rhomboeders (110) mit dem Polkantenwinkel $\alpha = 134° 57'$ (bei $CaCO_3$) parallel gehen. Dieses Rhomboeder stumpft die Polkanten von (100) gerade ab. Längs diesen Polkanten läßt sich der Kalkspat leicht derartig verschieben, daß der verschobene Teil in spiegelbildliche Stellung zu dem unverschobenen gelangt, in Bezug auf eine Rhomboederfläche (110). Diese Rhomboederfläche heißt deshalb »Gleitfläche«, die in dieser liegende Polkante von (100) »Gleitrichtung«. Die Zwillingsschicht gehört sowohl zu dem verschobenen als zu dem unverschobenen Individuum; die Atomanordnung in ihr entspricht sowohl der des einen, als der des anderen Individuums.

Sowohl das Anion CO_3 als auch das Kation R'' liegen jedesmal auch in einer Zelle dieses flacheren Rhomboedersystems, aber es ist nur ein Teil dieser Zellen mit einem Jonenschwerpunkt besetzt. Die Verbindungslinie zweier O-Atome benachbarter Anionenzellen ist bei den Zellen des Gleitungsrhomboeders gegen die zugehörige Mittelebene unter einem spitzeren Winkel geneigt, als bei den Spaltungsrhomboedern. Bei dieser einfachen Schiebung nach Gleitflächen wandert beim Kalkspat jeder Ionenschwerpunkt in der einen Hälfte der zu (110) parallelen Atomschichten C-Ca, d. h. in den Ebenen 2, 4, 6 . . . von der gemeinsamen Grenzschicht O aus gezählt, ungefähr um die Strecken $\frac{5}{6}$, $\frac{10}{6}$, $\frac{15}{6}$ . . . des Abstandes C-Ca in der Gleitrichtung. In den Ebenen 1, 3, 5 . . . um die Strecken $\frac{5}{12}$, $\frac{10}{12}$, $\frac{15}{12}$ . . . Fällt man nach dieser Schiebung von jedem Schwerpunkte der Zellen ein Lot auf die als Gleitebene zu betrachtende Mittelebene, und dreht die verschobenen Zellen samt den darin liegenden Ionen Ca bezgl. CO_3 um 180° um dieses Lot, so stellt die neue Lage der Atome die Atomanordnung des in die Zwillingsstellung verschobenen Teiles dar.

Legen wir in den Kalkspat ein flächenzentriertes kubisches Gitter, dessen Dimensionen in der Richtung g [110] mit den Richtungen der Nebenachsen des rhomboedrischen Karbonats parallel gehen, und dessen Netzebenen den Abstand der C-Atome in der Richtung der Zwischenachsen in 6 gleiche Teile zerlegen, dann fallen beim einfachen Kalkspatkristall nicht nur alle Punkte R'' und C, sondern auch ein Teil der O-Atome annähernd in Netzpunkte des genannten kubischen Gitters.

Ist der rhomboedrische Polkantenwinkel 46° 41′ 10″, dann beträgt die Verschiebungsstrecke in der zweiten Ebene ungefähr $\frac{11}{12}$, in der ersten Ebene demnach $\frac{11}{24}$. In der zweiten Ebene liegt dann also ein C-Atom ungefähr

dort, wo ohne die Zwillingsbildung ein R''-Atom liegen würde und umgekehrt. Wie bei der Spaltung die spitzeren, so bleiben bei der Gleitung die stumpferen Ionenzellen erhalten, während Anionen und zugehörige Kationen bei der Spaltung von einander getrennt werden.

Außer den beiden genannten Arten von Doppelschichten O gibt es bei den rhomboedrischen Karbonaten noch eine dritte Art parallel zum Prisma zweiter Art $(10\bar{1})$. Die zu diesen Doppelschichten gehörigen Mittelebenen trennen die O-Atome von den zugehörigen C-Atomen. Nach diesen findet weder Spaltung noch Gleitung statt.

Bei den rhomboedrischen Karbonaten besteht also zwischen den Atomen des Anions unter einander ein festerer Zusammenhang als zwischen den Atomen des Anions einerseits und den Atomen des Kations andererseits. Die Hemimorphie des Kalkspates läßt aber darauf schließen, daß auch zwischen den Atomen des Anions einerseits und den Atomen des zum gleichen Molekül gehörigen Kations andererseits ein festerer Zusammenhang besteht als zwischen Anionen und Kationen, welche nicht zum gleichen Molekül gehören.

Natriumchlorat.

Für das $NaClO_3$ hatte ich schon früher (Verhandlungen d. phys. med. Ges. z. Würzbg. 1918, 177) bemerkt, daß »die Ebene der Atomgruppe 3 O aus Symmetriegründen jedesmal senkrecht zur betreffenden trigonalen Achse stehen« müsse und daß die trigonalen Molekülachsen auf vier Scharen asymmorpher dreizähliger Achsen liegen müßten (ebenda 1919, 3: Über optische Drehung von Kristallen). Bei $NaClO_3$ ist als Kern die Gruppe 3 O zu betrachten, von welcher man annehmen muß, daß sie ein gleichseitiges Dreieck mit dem Schwerpunkte S bildet. Durch S ziehe man ein Lot durch das Dreieck und lege nach der einen Seite in einem gewissen Abstande von S den Schwerpunkt eines Cl-Atoms, auf der anderen Seite in nicht notwendig dem gleichen Abstande ein Na-Atom. Es kann eine der beiden Strecken S-Cl oder S-Na auch Null sein. Die Strecke Cl-S-Na bildet die Valenz- (besser Molekül-)Achse.

Fedorow schloß (Zeitschr. f. Krist. 1897, 28, 236) aus der Flächenausbildung, daß bei den Kristallen die Tendenz im Sinne einer minimalen Oberfläche der Molekülsphären zum Ausdruck komme, weil die Tendenz bestehe, die Molekülschwerpunkte nach einem doppelt kubischen Gitter zu ordnen und daß »keineswegs die Tendenz zu möglichst kompakter Lagerung die maßgebende sei« (vgl. J. Beckenkamp: Über die Struktur des Kalziumkarbonates. Zentralbl. f. Min. usw. 1917, 359). Unter dem Einflusse dieser Auffassung Fedorows leitete ich dann folgendes Strukturbild ab: (J. Beckenkamp: Über optische Drehung. Sitz.-Ber. d. phys. med. Ges. z. Würzbg.

1919, 3). Man ordne die Schwerpunkte *S* nach einem raumzentrierten Gitter und die Molekülachsen nach der vorhin angedeuteten Regel. Die Anordnung gehört dann in die tetraedrisch-pentagondodekaedrische Klasse, und der Kristall ist optisch drehend, und zwar ist der Betrag der Drehung unabhängig von der Richtung im Kristall.

Nun hat sich aber die Fedorowsche Ansicht nicht bestätigt. Der Anordnung scheint vielmehr das Prinzip der kompaktesten Anordnung zu Grunde zu liegen. Lassen wir das *Cl*-Atom mit dem Schwerpunkte zusammenfallen, ordnen die Mittelpunkte der Molekülachsen nach einem flächenzentrierten Gitter und orientieren die Molekülachsen nach vier Scharen asymmorpher trigonaler Achsen, so erhalten wir die neuerdings auf Grund von Beobachtungen abgeleitete Atomanordnung des $NaClO_3$ (vgl. Fig. 2, S. 2053 von Roscoe, G. Dickinson und E. A. Goodhue, Journ. of the American. Chemical Society 1921, 43, 2045 u. ff.). Aus der Figur ist ersichtlich, daß bei $NaClO_3$ die Abstände *Na-Cl* auf der gleichen trigonalen Achse verschieden sind; indem die *Na*- und *Cl*-Atome nicht ganz in die Ecken der kleinen Würfel kommen, müssen die zum gleichen Molekül gehörigen Abstände *Na-Cl* kürzer sein als die Verbindungslinien *Na-Cl* außerhalb des Moleküls. Wären die beiden Arten von Abständen gleich und lägen die *Cl*-Atome in den *S*-Punkten, dann wäre die Anordnung auch nicht tetraedrisch-pentagondodekaedrisch sondern pentagonikositetraedrisch. Beim $NaClO_3$ ist man daher berechtigt, auf Grund der Atomanordnung chemische Moleküle anzunehmen.

Durch diese Atomanordnung läßt sich keine Ebene legen, ohne ein Anion zu durchschneiden, dementsprechend gibt es beim $NaClO_3$ auch keine Spaltbarkeit.

Die Gleichheit der optischen Drehung nach allen Richtungen läßt sich nach demselben Prinzip nachweisen, wie ich es bei meiner früheren Annahme durchgeführt habe (vgl. J. Beckenkamp: Ann. d. Phys. u. Chem. 1899, 67, 474 ff.).

Verschiebt man in der vorhin erwähnten Figur die *Na*- und die *Cl*-Atome bis in die unmittelbar benachbarten Ecken der kleinen hexaedrischen Zellen und beseitigt die *O*-Atome, so erhält man das Strukturbild des Steinsalzes. Ersetzt man das Molekül $NaClO_3$ durch das Molekül $CaCO_3$ und verlegt das Molekül in der oben angedeuteten Weise in zwei übereinanderliegenden Ionenzellen, so erhält man nach entsprechender Deformation der Hauptachse die Struktur des Kalzits.

Da die Atomanordnung der genannten Figur für $NaClO_3$ auf die Existenz eines chemischen Moleküls hinweist, so läßt schon die Analogie darauf schließen, daß auch bei Kalzit- und bei Steinsalzkristallen, wie auch aus anderen Gründen hervorgeht (vgl. oben), chemische Moleküle bestehen.

Bei $NaCl$ findet kein Durchschneiden eines chemischen Moleküls statt bei der Spaltung nach den Würfelflächen, bei $CaCO_3$ kein Zerschneiden des Anions beim Spalten nach dem Rhomboeder (100). Durch Zwillingsbildung mit Verwachsung nach (100) wird in beiden Fällen die quasihomogene höher symmetrische Struktur erzeugt.

Vereinzelt wurde beim Kalzit auch Zwillingsbildung nach den Nebenachsen mit Verwachsung nach (111) beobachtet, wo gleichfalls die Verwachsungsebene kein Anion durchschneidet.

Die für den Kalkspat angegebene Anordnung der O-Atome nach dem Mg-Typus ließe für das Natriumchlorat eine Anordnung der O-Atome nach dem Au-Typus erwarten; doch scheint beim Natriumchlorat, wenigstens nach der zitierten Figur zu schließen, eine Annäherung der 3 O-Atome an das Cl-Atom stattgefunden zu haben.

§ 7.

Abgeleitete Typen des dritten Grundtypus.

Korund Al_2O_3.

Werden bei dem trigonalen Grundtypus die Lateralecken der Tetraeder durch O-Atome, die Polecken dagegen durch ein Atom R''' ersetzt, so bilden die letzteren einen tetrakistrigonalen Grundtypus. Beim Korund kommen an die Stelle von R''' zwei handelartig dicht übereinanderliegende Atome Al; dadurch wird das flächenzentrierte kubische Gitter zu einem spitzen flächenzentrierten Rhomboeder mit $\alpha = 85^\circ 43'$.

Parallel mit der Basis wechseln ab zwei Schichten mit Al, eine Schicht mit O, dann wieder zwei Schichten mit Al usw. Eine Spaltbarkeit ist jedoch nicht bekannt.

Würde man etwa das untere Al-Atom einer Handel mit den drei tiefer liegenden O-Atomen durch je eine Valenz verknüpfen, ebenso das obere Al-Atom der nächst tieferen Handel mit denselben drei (höher liegenden) O-Atomen, dann würden sämtliche Valenzverbindungen durch eine basische Spaltung nach der Mittelebene der beiden Al-Atome einer Handel durchschnitten.

Wie Korund, so verhält sich auch Hämatit Fe_2O_3.

§ 8.

Schlußfolgerungen.

Aus den vorstehenden Beispielen, die auf eine erschöpfende Darstellung zur Zeit natürlich noch keinen Anspruch machen können, scheint hervorzugehen:

Zwillingsbildung kommt zustande, wenn die von den Elektronen ausgehenden attraktiven Kräfte einen minimalen positiven oder einen nega-

tiven Wert haben, und wenn zugleich auf den Atomkern zurückzuführende Teilgitter oder Netzlinien vorhanden sind, welche sich über die Zwillingsgrenze hinaus entweder genau oder annähernd genau fortsetzen.

Spaltbarkeit ist vorhanden, wenn die von den Elektronen ausgehenden attraktiven Kräfte zwischen zwei nächst benachbarten Atomschichten einen minimalen positiven oder einen negativen Wert haben. Auch Zwillingsgrenzen sind deshalb zugleich Ebenen, zu denen senkrecht ein Minimum der Kohäsion besteht.

Die Bravais-Sohnkesche Hypothese der Spaltbarkeit ist keineswegs immer erfüllt; in solchen Fällen, in welchem sie nicht erfüllt ist, ließ sich die Spaltbarkeit zurückführen auf einen minimalen Wert der Anziehung zwischen elektrisch ungleichartigen Atomen oder auf einen maximalen Wert der Abstoßung zwischen zwei Schichten mit gleichartiger elektrischer Ladung. Erfüllt wird die Bravais-Sohnckesche Hypothese u. a. bei den abgeleiteten Typen des *Mg*-Grundtypus. Bei diesen verrät die spiegelbildliche Anordnung der Atomschwerpunkte nach dem Spinellgesetz (vgl. S. 6), daß auch in bezug auf die Elektronen eine Spiegelung nach der hexagonalen Basis besteht, daß also gleichartige elektrische Ladungen sich unmittelbar gegenüberliegen. Dieser Umstand bedingt, ähnlich wie beim Spinellgesetz die vielfach tafelförmige Ausbildung der Kristalle nach der Basis, ferner aber auch die blättrige Beschaffenheit nach der Basis, den größeren Abstand der Atomschichten in der Richtung der Hauptachse und die basische Spaltbarkeit. Also auch in diesen Fällen ist die abstoßende Wirkung gleichartiger elektrischer Pole die primäre Ursache der Spaltbarkeit.

II. Vollendung der Untersuchung über die monosymmetrischen Doppelsulfat- und Doppelselenat-Hexahydrate und die daraus abgeleiteten Hauptschlußfolgerungen.

Von

A. E. H. Tutton in Yelverton.

(Mit 6 Textfiguren.)

In der letzten Zeit hat Verfasser seine dreißigjährige Arbeit über die oben genannten Salzreihen, $R_2M\left(\frac{S}{Se}O_4\right)_2 . 6H_2O$ vollendet. Als daher Herr Prof. Niggli die Güte hatte, ihn freundlich aufzufordern, sich mit einer Mitteilung an dem Festband zu Ehren seines alten hochgeachteten Freundes, Hern Prof. Dr. P. von Groth, zu beteiligen, schien es ihm, daß ein summarischer Aufsatz über diese Arbeit der geeignetste Gegenstand sein dürfte. Hatte doch Herr Prof. v. Groth für diese Untersuchungen immer besonderes Interesse gezeigt und ihr freundliche Unterstützung zu teil werden lassen. Bis zum unglücklichen Kriege wurden alle Resultate des Verfassers während des Fortschreitens der Untersuchung, gleich nach ihrer Publikation in England, vollständig in der »Zeitschrift für Kristallographie« wiedergegeben. Seit dem Jahre 1914 sind die von sechs Gruppen der Doppelselenatreihe erhaltenen Resultate (der Nickel [1])-, Eisen [2])-, Kobalt [3])-, Kupfer [4])-, Mangan [5])- und Cadmium [6])- enthaltenden Salze) nur in den Transactions and Proceedings of the Royal Society veröffentlicht worden, ebenso diejenigen über die fünf Ammoniumsalze der Doppelsulfatreihe [7]). Diese

---

1) Phil. Trans. Roy. Soc. A, 1917, **217**, 199.
2) Ibid. 1919, **218**, 395.
3) Proc. Roy. Soc. A, 1919, **96**, 156.
4) Ibid. 1920, **98**, 67.
5) Ibid. 1922, **101**, 225.
6) Ibid. 1922, **101**, 245.
7) Phil. Trans. Roy. Soc. A, 1915, **216**, 1.

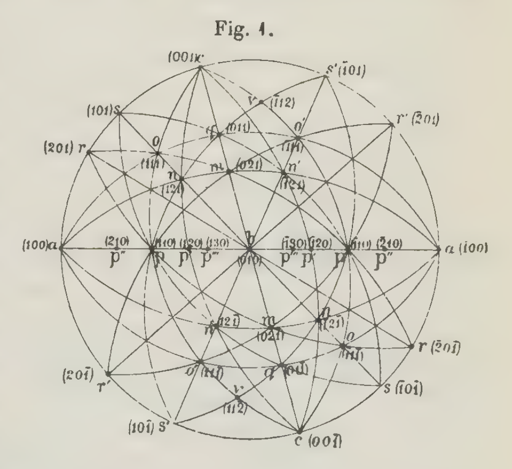
Resultate bringen die große Arbeit zu Ende und das Untersuchungsschema, welches Verfasser im Jahre 1890 sich gestellt hatte, zur Vollendung. Daher sind in dem abschließenden Teil der letzten Mitteilung, über die Cadmiumgruppe, die wichtigsten allgemeinen Schlußfolgerungen zusammengefaßt und einer Betrachtung unterzogen worden.

In vorliegender Mitteilung werden daher in Abteilung I die Resultate über die sechs genannten, seit 1914 untersuchten Gruppen der Doppelselenate summarisch und für jede Gruppe vergleichsweise tabellarisch zusammengestellt, und in Abteilung II wird eine kurze Erläuterung der interessantesten allgemeinen Schlußfolgerungen der ganzen Untersuchung gegeben. Bei dieser Musterung der Resultate werden auch diejenigen über die einfachen rhombischen Sulfate und Selenate der Alkalien, der isomorphen Reihe $R_2{}^{S}_{Se}O_4$, die in dieser Zeitschrift in den Jahren 1895, 1898 und 1899 schon vollständig beschrieben worden sind, gleichfalls in Betracht gezogen, da diese Salze innerhalb der Grenzen der Untersuchung liegen und ihr Verhalten dem der übrigen Verbindungen nahe verwandt ist.

Abteilung I.

Sämtliche Salze der isomorphen Reihe $R_2M\left({}^{S}_{Se}O_4\right)_2 . 6H_2O$ kristallisieren in der holoedrisch (prismatischen) Klasse des monoklinen Kristallsystemes. Die gemeinschaftliche stereographische Projektion ist in Fig. 1 reproduciert. Sehr selten sind aber alle auf der Projektion angegebenen Formen an einem Kristallindividium oder irgend einem Salze gleichzeitig entwikkelt; doch sind zahlreiche Kristalle gefunden worden, besonders bei gewissen Salzen, welche sehr flächen- und formenreich waren.

Fig. 1.



Die Untersuchung der Kristalle der Nickel-, Kobalt-, Kupfer- und Mangan-Doppelselenatgruppen konnte ohne Schwierigkeit ausgeführt werden, da die Kristalle der vier Salze der ersten drei Salzgruppen und die drei Mangan enhaltenden Salze (das Kalium-Mangan-Selenat ist nicht existenzfähig) leicht darzustellen und gewöhnlich gut ausgebildet sind. Besondere Schwierigkeiten bereitete jedoch die Untersuchung der Eisen- und Cadmiumgruppen. Im Falle der Eisengruppe tritt auf: 1. die Schwierigkeit der Darstellung des Eisenoxydulselenates selbst, 2. die leichte

Oxydation seiner Lösung und derjenigen des Eisen enthaltenden Doppelselenates, die durch Hinzufügung der Eisenoxydulselenatlösung zum Alkaliselenat erhalten wird, 3. die Tatsache, daß Kalium-Eisenoxydulselenat nur in der Nähe von 0° C. existenzfähig ist und Kristalle, welche sich eventuell selbst bei niedriger Temperatur gebildet haben, schnell verwittern. Eine unter Umständen befriedigende Methode für die Darstellung des Eisenoxydulselenates in wässeriger Lösung, welche das Salz automatisch im Ferro-Zustand bewahrt, ist jedoch entdeckt worden. Sie besteht darin, daß man mit kalter, ziemlich verdünnter Selensäure auf das Eisenoxydulsulfid wirkt, denn der befreite, in der Lösung zirkulierende Schwefelwasserstoff behält die Lösung in reduziertem Zustande. Eine hinreichende Zahl von Kristallen des Kalium-Eisenoxydulselenates ist aus den so dargestellten und mit Alkaliselenat gemischten molekularen Lösungen der zwei Salze während der kältesten Nächte des Januar 1918 (einem Monat, welcher in England besonders kalt war) erhalten worden. Die Messung der Winkel und die optische Untersuchung der Kristalle sind in jedem Falle innerhalb 4 bis 5 Stunden nach Entfernung derselben aus der Mutterlauge ausgeführt und vollendet worden.

Im Falle der Cadmiumgruppe liegt die Schwierigkeit nicht nur darin, daß das Kaliumsalz gar nicht existenzfähig ist, sondern auch darin, daß selbst das Rubidiumsalz so nahe der Existenzgrenze liegt, daß es sehr schwer darstellbar wird; es wird in der Tat nur bei kältestem Wetter erhalten. In dieser Hinsicht ist es dem Kalium-Eisenoxydulselenat sehr ähnlich. Ferner ist auch das Cäsium-Cadmium-Selenat beinahe ebenso schwer zu erhalten. Die Kristalle der Rubidium- und der Cäsiumsalze der Cadmiumgruppe sind immer weiß und undurchsichtig wie Porzellan, so daß an ihnen gar keine optische Untersuchung möglich ist. In der Tat scheint es, daß diese zwei Salze bislang nicht dargestellt worden sind. Auch die Kristalle von Ammonium-Cadmium-Selenat, welche leichter zu erhalten sind, sind gewöhnlich weiß wie Porzellan und undurchsichtig, so daß vorher keine optischen Untersuchungen an ihnen veröffentlicht wurden. Doch hat Verfasser einige wenige Kristalle dieses Salzes erhalten, welche hinreichend lange Zeit (4—6 Stunden) nach ihrer Entfernung aus der Mutterlauge durchsichtig blieben, um eine ziemlich vollkommene optische Untersuchung zu erlauben, und zwar mit Hilfe von speziellen schnellen Methoden, welche schon im Falle des Kalium-Eisenoxydulselenates sich als sehr nützlich und zufriedenstellend erwiesen hatten.

Aus der Erfahrung mit diesen eigentümlichen Salzen der Eisen- und Cadmiumgruppen und aus der Tatsache, das kein Doppel-Sulfat oder Selenat von Kalium-Mangan oder Kalium-Cadmium existenzfähig gefunden worden ist, geht klar hervor, daß es eine regelmäßige Stufenfolge in der Stabilität gibt, von dem Kaliumsalz mit der kleinsten Stabilität bis zum Cäsiumsalz mit der höchsten Stabilität; das Rubidiumsalz nimmt in bezug auf die Stabilität eine mittlere Stellung ein.

Die Nickelgruppe, $R_2Ni(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$.

Vergleich der Achsenwinkel und Achsenverhältnisse.

	Achsenwinkel	Achsenverhältnis
	β	$a : b : c$
Kalium-Nickel-Selenat. . .	104°27′	0,7467 : 1 : 0,5059
Rubidium » » . . .	105 20	0,7395 : 1 : 0,5031
Ammonium » » . . .	106 17	0,7395 : 1 : 0,5048
Cäsium » » . . .	106 11	0,7288 : 1 : 0,4993

Vergleich der Kristallwinkel.

Winkel	*KNi*-Selenat	*RbNi*-Selenat	*CsNi*-Selenat	*AmNi*-Selenat
$ac = (100):(001)$	75°33′	74°40′	73°49′	73°43′
$as = (100):(101)$	46 15	45 36	44 51	44 56
$sc = (101):(001)$	29 18	29 4	28 58	28 47
$cr' = (001):(\bar{2}01)$	63 13	63 58	64 54	64 46
$cs' = (001):(\bar{1}01)$	38 16	38 38,5	39 11	39 0
$s'r' = (\bar{1}01):(\bar{2}01)$	24 57	25 19,5	25 43	25 46
$r'a = (\bar{2}01):(\bar{1}00)$	41 14	41 22	41 17	41 31
$ap = (100):(110)$	35 54	35 30,5	34 58	35 22
$pp' = (110):(120)$	19 28	19 28	19 28	19 28
$p'b = (120):(010)$	34 38	35 1,5	35 34	35 10
$pb = (110):(010)$	54 6	54 29,5	55 2	54 38
$cq = (001):(011)$	26 6	25 53	25 37	25 51
$qb = (011):(010)$	63 54	64 7	64 23	64 9
$ao = (100):(111)$	49 30	48 49	48 2	48 10
$oq = (111):(011)$	27 33	27 25	27 25	27 13
$aq = (100):(011)$	77 3	76 14	75 27	75 23
$qo' = (011):(\bar{1}11)$	34 26	34 50	35 19	35 7
$o'a = (\bar{1}11):(\bar{1}00)$	68 31	68 56	69 14	69 30
$co = (001):(111)$	35 0	34 40	34 23	34 22
$op = (111):(110)$	43 20	42 54	42 25	42 25
$cp = (001):(110)$	78 20	77 34	76 48	76 47
$po' = (110):(11\bar{1})$	57 7	57 34	58 0	58 0
$o'c = (11\bar{1}):(00\bar{1})$	44 33	44 52	45 12	45 13
$bo = (010):(111)$	69 56	70 14	70 36	70 23
$os = (111):(101)$	20 4	19 46	19 24	19 37
$bo' = (010):(\bar{1}11)$	65 10	65 12	65 19	65 2
$o's' = (\bar{1}11):(\bar{1}01)$	24 50	24 48	24 41	24 58
$sq = (101):(011)$	38 27	38 9	37 55	37 56
$qp = (011):(\bar{1}10)$	85 37	86 34	87 36	87 20
$ps = (\bar{1}10):(\bar{1}0\bar{1})$	55 56	55 17	54 29	54 44
$s'q = (\bar{1}01):(011)$	45 10	45 21	45 39	45 37
$qp = (011):(110)$	63 55	63 26	63 1	62 44
$ps' = (110):(10\bar{1})$	70 55	71 13	71 20	71 39
$r'o' = (\bar{2}01):(\bar{1}11)$	34 38	34 52	35 4	35 16
$o'p = (\bar{1}11):(110)$	92 54	92 47,5	92 57	92 22
$pr' = (110):(20\bar{1})$	52 28	52 20,5	51 59	52 22

Winkelveränderungen für die Nickel enthaltenden Doppelselenate.

Ersetzung	Durchschnittsveränderung	Maximalveränderung
K durch *Rb*	23′	57′ = 0° 57′
K » *Cs*	47	119 = 1 59
K » NH_4	45	110 = 1 50

Volumkonstanten der Nickelgruppe der Doppelselenate.

Salz	Molekulares Gewicht	Spezifisches Gewicht	Molekular-volum	Topische Achsenverhältnisse
				$\chi : \psi : \omega$
KNi-Selenat . . .	527,52	2,559	206,14	6,1677 : 8,2598 : 4,1786
RbNi- » . . .	619,62	2,856	216,96	6,2533 : 8,4561 : 4,2542
CsNi- » . . .	713,62	3,114	229,17	6,3317 : 8,6878 : 4,3378
NH_4Ni- » . . .	485,68	2,243	216,53	6,2520 : 8,4543 : 4,2678

Orientierung der optischen Indikatrix (Ellipsoid).

Neigung der Auslöschungsrichtungen der *Ni*-Doppelselenate zur Kristallachse *c* im stumpfen Winkel β.

(1 M. L. im *CsNi*-Salz und 2 M. L. in den anderen drei Salzen.)

AmNi-Selenat	2° 0′	*RbNi*-Selenat	9° 59′
KNi- »	6 59	*CsNi*- »	16 51.

Optische Achsenwinkel $2V_\alpha$ der Nickelgruppe der Doppelselenate.

	KNi-Selenat	*RbNi*-Selenat	*AmNi*-Selenat	*CsNi*-Selenat
Li	72° 45′	82° 23′	86° 19′	97° 19′
C	72 45	82 22	86 19	97 17
Na	72 48	82 13	86 21	96 52
Tl	72 51	82 7	86 24	96 32
Cd	72 53	82 3	86 26	96 23
F	72 56	81 58	86 29	96 17

Vergleich der Brechungsexponenten.

Index	Licht	*KNi*-Selenat	*RbNi*-Selenat	NH_4Ni-Selenat	*CsNi*-Selenat
α	*Li*	1,5142	1,5161	1,5246	1,5358
	C	1,5147	1,5166	1,5251	1,5363
	Na	1,5181	1,5198	1,5285	1,5395
	Tl	1,5212	1,5231	1,5320	1,5428
	Cd	1,5232	1,5248	1,5339	1,5447
	F	1,5251	1,5268	1,5360	1,5467
	G	1,5314	1,5335	1,5423	1,5533
β	*Li*	1,5232	1,5253	1,5332	1,5412
	C	1,5237	1,5258	1,5337	1,5417
	Na	1,5272	1,5291	1,5370	1,5450
	Tl	1,5305	1,5325	1,5405	1,5483
	Cd	1,5325	1,5342	1,5425	1,5504
	F	1,5344	1,5362	1,5447	1,5525
	G	1,5407	1,5429	1,5510	1,5589
γ	*Li*	1,5387	1,5351	1,5419	1,5451
	C	1,5392	1,5356	1,5424	1,5456
	Na	1,5427	1,5390	1,5460	1,5489
	Tl	1,5464	1,5424	1,5496	1,5526
	Cd	1,5486	1,5443	1,5517	1,5547
	F	1,5507	1,5466	1,5539	1,5568
	G	1,5571	1,5534	1,5602	1,5631
Mittelbrechungsindex $\frac{1}{3}(\alpha+\beta+\gamma)$ für *Na*-Licht		1,5293	1,5293	1,5372	1,5445
Doppelbrechung, $Na_{(\gamma-\alpha)}$		0,0246	0,0192	0,0175	0,0094

Achsenverhältnisse der optischen Indikatrix.

	α : β : γ	α : β : γ
KNi- Selenat	0,9940 : 1 : 1,0101	0,9940 : 1 : 1,0101
RbNi- »	0,9939 : 1 : 1,0065	0,9952 : 1,0012 : 1,0077
NH_4Ni- »	0,9945 : 1 : 1,0059	1,0009 : 1,0064 : 1,0123
CsNi- »	0,9964 : 1 : 1,0025	1,0080 : 1,0116 : 1,0142

Spezifische Refraktion und Dispersion (Lorenz).

Salz	Spezifische Refraktion $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{n}$						Spezifische Dispersion $\mathfrak{n}_G - \mathfrak{n}_C$		
	Für Strahl $C (H\alpha)$			Für Strahl $H\gamma$ nahe G					
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
AmNi-Selenat	0,1366	0,1385	0,1404	0,1404	0,1422	0,1442	0,0038	0,0037	0,0038
KNi- »	0,1178	0,1195	0,1225	0,1210	0,1227	0,1258	0,0032	0,0032	0,0033
RbNi- »	0,1059	0,1074	0,1091	0,1088	0,1104	0,1121	0,0029	0,0030	0,0030
CsNi- »	0,1002	0,1010	0,1016	0,1028	0,1037	0,1043	0,0026	0,0027	0,0027

Molekulare Refraktion und Dispersion (Lorenz).

Salz	Molekulare Refraktion $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = \mathfrak{m}$						Molekulare Dispersion $\mathfrak{m}_G - \mathfrak{m}_C$		
	Für Strahl $C (H\alpha)$			Für Strahl $H\gamma$ nahe G					
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
KNi- Selenat	62,14	63,04	64,60	63,82	64,75	66,37	1,68	1,71	1,77
RbNi- »	65,59	66,57	67,61	67,39	68,38	69,47	1,80	1,81	1,86
AmNi- »	66,37	67,27	68,19	68,18	69,08	70,03	1,81	1,81	1,84
CsNi- »	71,49	72,09	72,52	73,37	73,98	74,44	1,88	1,89	1,92

Molekulare Refraktion (Gladstone und Dale).

Salz	$\frac{n-1}{d} M$ für Strahl C			Mittlere molekulare Refraktion für Strahl C $\frac{1}{3}(\alpha+\beta+\gamma)$
	α	β	γ	
KNi- Selenat	106,10	107,96	111,10	108,39
RbNi- »	112,08	114,07	116,20	114,12
AmNi- »	113,70	115,56	117,45	115,57
CsNi- »	122,90	124,14	125,03	124,02

Die Eisengruppe, $R_2Fe(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Die Achsenwinkel und Achsenverhältnisse.

	Achsenwinkel	Achsenverhältnis
	β	$a : b : c$
Kalium-Eisenoxydul-Selenat	103° 50′	0,7490 : 1 : 0,5044
Rubidium- » »	104 57	0,7424 : 1 : 0,5000
Ammonium- » »	106 9	0,7433 : 1 : 0,5019
Cäsium- » »	106 2	0,7308 : 1 : 0,4979

Vergleich der Kristallwinkel.

Winkel	*KFe*-Selenat	*RbFe*-Selenat	*CsFe*-Selenat	*AmFe*-Selenat
$ac = (100):(001)$	76° 10′	75° 3′	73° 58′	73° 51′
$as = (100):(101)$	46 46	46 2	45 9	45 13
$sc = (101):(001)$	29 24	29 1	28 49	28 38
$cr' = (001):(\bar{2}01)$	62 38	63 24	64 29	64 17
$cs' = (001):(\bar{1}01)$	37 58	38 15	38 51	38 36
$s'r' = (\bar{1}01):(\bar{2}01)$	24 40	25 9	25 38	25 41
$r'a = (\bar{2}01):(\bar{1}00)$	41 12	41 33	41 33	41 52
$ap = (100):(110)$	36 1	35 39	35 7	35 30
$pp' = (110):(120)$	19 28	19 28	19 28	19 28
$p'b = (120):(010)$	34 31	34 53	35 25	35 2
$pb = (110):(010)$	53 59	54 21	54 53	54 30
$pp''' = (110):(130)$	29 21	29 25	29 31	29 27
$p'''b = (130):(010)$	24 38	24 56	25 22	35 3
$cq = (001):(011)$	26 6	25 47	25 34	25 44
$qb = (011):(010)$	63 54	64 13	64 26	64 16
$ao = (100):(111)$	49 59	49 13	48 19	48 25
$oq = (111):(011)$	27 37	27 21	27 16	27 5
$aq = (100):(011)$	77 36	76 34	75 35	75 30
$qo' = (011):(\bar{1}11)$	34 12	34 28	35 3	34 48
$o'a = (\bar{1}11):(\bar{1}00)$	68 12	68 58	69 22	69 42
$co = (001):(111)$	35 9	34 38	34 18	34 14
$op = (111):(110)$	43 42	43 16	42 39	42 41
$cp = (001):(110)$	78 51	77 54	76 57	76 55
$po' = (110):(11\bar{1})$	56 54	57 39	58 7	58 13
$o'c = (11\bar{1}):(00\bar{1})$	44 15	44 27	44 56	44 52
$bo = (010):(111)$	69 49	70 12	70 34	70 24
$os = (111):(101)$	20 11	19 48	19 26	19 36
$bo' = (010):(\bar{1}11)$	65 47	65 20	65 21	65 7
$o's' = (\bar{1}11):(\bar{1}01)$	24 43	24 40	24 39	24 53
$sq = (101):(011)$	38 31	38 3	37 47	37 45
$qp = (011):(\bar{1}10)$	85 8	86 17	87 27	87 15
$ps = (\bar{1}10):(\bar{1}0\bar{1})$	56 21	55 40	54 46	55 0
$s'q = (\bar{1}01):(011)$	44 55	45 0	45 22	45 15
$qp = (011):(110)$	64 23	63 45	63 8	62 52
$ps' = (110):(10\bar{1})$	70 42	71 15	71 30	71 53
$r'o' = (\bar{2}01):(\bar{1}11)$	34 22	34 39	34 59	35 9
$o'p = (\bar{1}11):(110)$	93 7	92 48	92 46	92 40
$pr' = (110):(20\bar{1})$	52 31	52 33	52 15	52 41

Winkelveränderungen für die Eisenoxydul-Doppelselenate.

Ersetzung	Durchschnittliche Veränderung	Maximale Veränderung
K durch *Rb*	27′	69′ = 1° 9′
K » *Cs*	55	139 = 2 19
K » NH_4	54	139 = 2 19

Volumkonstanten der Eisenoxydulgruppe der Doppelselenate.

Salz	Molekular-gewicht	Spezifisches Gewicht	Molekular-volum	Topische Achsenverhältnisse
				$\chi : \psi : \omega$
KFe-Selenat . .	524,72	2,494	210,39	6,2230 : 8,3085 : 4,1908
RbFe- » . .	616,82	2,800	220,29	6,3109 : 8,5006 : 4,2503
CsFe- » . .	710,82	3,048	233,21	6,3847 : 8,7366 : 4,3499
NH_4Fe- » . .	482,88	2,191	220,39	6,3212 : 8,5043 : 4,2684

Orientierung der optischen Indikatrix.

Neigung der α-Auslöschungsrichtungen der *Fe*-Doppelselenate zur Kristallachse *c* im stumpfen Winkel β.

(2 M.L. in allen vier Salzen.)

AmFe-Selenat	5° 24′,
KFe- »	10 27,
RbFe- »	13 37,
CsFe- »	21 4.

Optische Achsenwinkel $2V_\alpha$ der Eisenoxydulgruppe der Doppelselenate.

	KFe-Selenat	*RbFe*-Selenat	*AmFe*-Selenat	*CsFe*-Selenat
Li.	64° 11′	73° 35′	77° 36′	82° 58′
C.	64 12	73 34	77 37	82 56
Na	64 18	73 32	77 44	82 47
Tl.	64 25	73 30	77 50	82 33
Cd	64 30	73 28	77 52	82 25
F	64 36	73 26	77 54	82 20

Vergleich der Brechungsexponenten.

Index	Licht	*KFe*-Selenat	*RbFe*-Selenat	NH_4Fe-Selenat	*CsFe*-Selenat
α	*Li*	1,5059	1,5099	1,5177	1,5269
	C	1,5064	1,5104	1,5182	1,5274
	Na	1,5095	1,5133	1,5216	1,5306
	Tl	1,5127	1,5165	1,5251	1,5339
	Cd	1,5145	1,5184	1,5271	1,5359
	F	1,5164	1,5202	1,5291	1,5379
	G	1,5224	1,5264	1,5356	1,5442
β	*Li*	1,5144	1,5165	1,5241	1,5317
	C	1,5149	1,5170	1,5246	1,5322
	Na	1,5182	1,5200	1,5280	1,5352
	Tl	1,5215	1,5233	1,5314	1,5385
	Cd	1,5234	1,5252	1,5334	1,5405
	F	1,5253	1,5272	1,5354	1,5425
	G	1,5314	1,5334	1,5422	1,5488
γ	*Li*	1,5306	1,5290	1,5343	1,5379
	C	1,5311	1,5295	1,5348	1,5384
	Na	1,5345	1,5328	1,5381	1,5414
	Tl	1,5379	1,5363	1,5416	1,5450
	Cd	1,5399	1,5382	1,5437	1,5470
	F	1,5421	1,5404	1,5457	1,5491
	G	1,5483	1,5467	1,5524	1,5555
Mittelbrechungsindex $\frac{1}{3}(\alpha+\beta+\gamma)$ für *Na*-Licht		1,5207	1,5220	1,5292	1,5357
Doppelbrechung, $Na_{\gamma-\alpha}$		0,0250	0,0195	0,0165	0,0108

Achsenverhältnisse der optischen Indikatrix.

	α : β : γ	α : β : γ
KFe- Selenat	0,9943 : 1 : 1,0107	0,9943 : 1 : 1,0107
RbFe- »	0,9956 : 1 : 1,0084	0,9968 : 1,0012 : 1,0096
NH_4Fe- »	0,9958 : 1 : 1,0066	1,0022 : 1,0064 : 1,0131
CsFe- »	0,9970 : 1 : 1,0040	1,0082 : 1,0112 : 1,0153.

Spezifische Refraktion und Dispersion (Lorenz).

Salz	Spezifische Refraktion $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{n}$ Für Strahl C ($H\alpha$) α	β	γ	Für Strahl $H\gamma$ nahe G α	β	γ	Spezifische Dispersion $\mathfrak{n}_G - \mathfrak{n}_C$ α	β	γ
AmFe-Selenat	0,1384	0,1398	0,1420	0,1422	0,1437	0,1459	0,0038	0,0039	0,0039
KFe- »	0,1192	0,1209	0,1241	0,1224	0,1241	0,1274	0,0032	0,0032	0,0033
RbFe- »	0,1069	0,1080	0,1102	0,1097	0,1109	0,1132	0,0028	0,0029	0,0030
CsFe- »	0,1009	0,1017	0,1027	0,1036	0,1043	0,1054	0,0027	0,0026	0,0027

Molekulare Refraktion und Dispersion (Lorenz).

Salz	Molekulare Refraktion $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = \mathfrak{m}$ Für Strahl C ($H\alpha$) α	β	γ	Für Strahl $H\gamma$ nahe G α	β	γ	Molekulare Dispersion $\mathfrak{m}_G - \mathfrak{m}_C$ α	β	γ
KFe- Selenat	62,55	63,43	65,10	64,21	65,13	66,85	1,66	1,70	1,74
RbFe- »	65,93	66,65	68,00	67,66	68,41	69,83	1,73	1,76	1,83
AmFe- »	66,81	67,50	68,59	68,68	69,38	70,46	1,87	1,88	1,87
CsFe- »	71,74	72,29	72,99	73,64	74,16	74,91	1,90	1,87	1,92

Molekulare Refraktion (Gladstone und Dale).

Salz	$\frac{n-1}{d} M$ für Strahl C α	β	γ	Mittlere molekulare Refraktion für Strahl C $\frac{1}{3}(\alpha+\beta+\gamma)$
KFe- Selenat	106,54	108,33	111,74	108,87
RbFe- »	112,44	113,89	116,65	114,33
AmFe- »	114,21	115,62	117,87	115,90
CsFe- »	122,99	124,11	125,56	124,22

Die Kobaltgruppe, $R_2Co(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Vergleich der Achsenwinkel und Achsenverhältnisse.

	Achsenwinkel β	Achsenverhältnisse $a : b : c$
Kalium- Cobalt-Selenat	104°17′	0,7522 : 1 : 0,5062
Rubidium- » »	105 14	0,7427 : 1 : 0,5019
Ammonium- » »	106 23	0,7449 : 1 : 0,5031
Cäsium- » »	106 18	0,7310 : 1 : 0,4989

Vergleich der Kristallwinkel.

Winkel		*KCo*-Selenat	*RbCo*-Selenat	*CsCo*-Selenat	*AmCo*-Selenat
ac	= (100) : (001)	75° 43′	74° 46′	73° 42′	73° 37′
as	= (100) : (101)	46 27	45 48	44 53	45 3
sc	= (101) : (001)	29 16	28 58	28 47	28 34
cr′	= (001) : $(\bar{2}01)$	62 58	63 43	64 46	64 30
cs′	= (001) : $(\bar{1}01)$	38 6	38 25	39 0	38 42
s′r′	= $(\bar{1}01)$: $(\bar{2}01)$	24 52	25 18	25 46	25 48
r′a	= $(\bar{2}01)$: $(\bar{1}00)$	41 19	41 31	41 32	41 53
ap	= (100) : (110)	36 3	35 38	35 4	35 32
pp′	= (110) : (120)	19 28	19 28	19 28	19 28
p′b	= (120) : (010)	34 29	34 54	35 28	35 0
pp‴	= (110) : (130)	29 21	29 26	29 31	29 27
p‴b	= (130) : (010)	24 36	24 56	25 25	25 1
pb	= (110) : (010)	53 57	54 22	54 56	54 28
cq	= (001) : (011)	26 8	25 50	25 35	25 46
qb	= (011) : (010)	63 52	64 10	64 25	64 14
ao	= (100) : (111)	49 42	49 0	48 6	48 17
oq	= (111) : (011)	27 31	27 19	27 14	27 0
aq	= (100) : (011)	77 13	76 19	75 20	75 17
qo′	= (011) : $(\bar{1}11)$	34 45	34 37	35 12	34 50
o′a	= $(\bar{1}11)$: $(\bar{1}00)$	68 32	69 4	69 28	69 53
co	= (001) : (111)	35 1	34 35	34 14	34 10
op	= (111) : (110)	43 29	43 5	42 29	42 34
cp	= (001) : (110)	78 30	77 40	76 43	76 44
po′	= (110) : $(11\bar{1})$	57 6	57 42	58 40	58 49
o′c	= $(11\bar{1})$: $(00\bar{1})$	44 24	44 38	45 7	44 57
bo	= (010) : (111)	69 51	70 13	70 36	70 24
os	= (111) : (101)	20 9	19 47	19 24	19 36
bo′	= (010) : $(\bar{1}11)$	65 9	65 14	65 17	65 3
o′s′	= $(\bar{1}11)$: $(\bar{1}01)$	24 51	24 46	24 43	24 57
sq	= (101) : (011)	38 27	38 3	37 46	37 44
qp	= (011) : $(\bar{1}10)$	85 24	86 28	87 40	87 22
ps	= $(\bar{1}10)$: $(\bar{1}0\bar{1})$	56 9	55 29	54 34	54 54
s′q	= $(\bar{1}01)$: (011)	45 3	45 9	45 30	45 21
qp	= (011) : (110)	64 0	63 30	62 55	62 39
ps′	= (110) : $(10\bar{1})$	70 57	71 21	71 35	72 0
r′o′	= $(\bar{2}01)$: $(\bar{1}11)$	34 35	34 49	35 7	35 17
o′p	= $(\bar{1}11)$: (110)	92 48	92 40	92 40	92 1
pr′	= (110) : $(20\bar{1})$	52 37	52 31	52 13	52 42

Ersetzung	Durchschnittsveränderung (Mittlere Veränderung von 38 Winkeln)	Maximale Veränderung
K durch *Rb*	25′	64′ = 1° 4′
K » *Cs*	53	136 = 2 16
K » NH_4	49	126 = 2 6

Volumkonstanten der Kobaltgruppe der Doppelselenate.

Salz	Molekulares Gewicht	Spezifisches Gewicht	Molekular-volum	Topische Achsenverhältnisse
				$\chi : \psi : \omega$
KCo-Selenat . .	527,77	2,530	208,60	6,2197 : 8,2688 : 4,1856
RbCo- » . .	619,87	2,837	218,49	6,2901 : 8,4693 : 4,2508
CsCo- » . .	713,87	3,094	230,73	6,3618 : 8,7028 : 4,3418
NH_4Co- » . .	485,93	2,228	218,10	6,3057 : 8,4651 : 4,2587

Orientierung der optischen Indikatrix.

Neigung der α-Achse der Indikatrix zur Vertikalachse c im stumpfen Winkel β, für *Na*-Licht.

NH_4Co-Selenat	2° 23′
KCo- »	8 54
RbCo- »	12 50
CsCo- »	19 23

Optische Achsenwinkel $2V_a$ der Kobaltgruppe der Doppelselenate.

	KCo-Selenat	*RbCo*-Selenat	*AmCo*-Selenat	*CsCo*-Selenat
Li	62° 12′	73° 42′	82° 5′	87° 11′
C	62 13	73 41	82 6	87 8
Na	62 19	73 37	82 14	86 48
Tl	62 27	73 33	82 22	86 32
Cd	—	—	82 28	—

Vergleich der Brechungsexponenten.

Index	Licht	*KCo*-Selenat	*RbCo*-Selenat	NH_4Co-Selenat	*CsCo*-Selenat
α	*Li*	1,5122	1,5163	1,5223	1,5316
	C	1,5127	1,5168	1,5228	1,5321
	Na	1,5158	1,5199	1,5261	1,5354
	Tl	1,5190	1,5232	1,5294	1,5389
	Cd	1,5211	1,5252	1,5315	1,5409
	F	1,5231	1,5273	1,5335	1,5430
	G	1,5293	1,5333	1,5398	1,5492

Index	Licht	*KCo*-Selenat	*RbCo*-Selenat	NH_4Co-Selenat	*CsCo*-Selenat
β	*Li*	1,5181	1,5220	1,5287	1,5360
	C	1,5186	1,5225	1,5292	1,5365
	Na	1,5218	1,5256	1,5327	1,5399
	Tl	1,5250	1,5290	1,5362	1,5434
	Cd	1,5271	1,5311	1,5380	1,5454
	F	1,5291	1,5332	1,5401	1,5475
	G	1,5354	1,5393	1,5466	1,5539
γ	*Li*	1,5341	1,5329	1,5377	1,5412
	C	1,5347	1,5334	1,5382	1,5418
	Na	1,5380	1,5369	1,5417	1,5453
	Tl	1,5415	1,5404	1,5453	1,5489
	Cd	1,5435	1,5425	1,5474	1,5510
	G	1,5456	1,5446	1,5496	1,5531
	F	1,5522	1,5508	1,5562	1,5596
Mittelbrechungsindex $\frac{1}{3}(\alpha+\beta+\gamma)$ für *Na*-Licht		1,5252	1,5275	1,5335	1,5402
Doppelbrechung, $Na_{\gamma-\alpha}$		0,0222	0,0170	0,0156	0,0099

Achsenverhältnisse der optischen Indikatrix.

	$\alpha : \beta : \gamma$	$\alpha : \beta : \gamma$
KCo- Selenat	0,9960 : 1 : 1,0106	0,9960 : 1 : 1,0106
RbCo- »	0,9963 : 1 : 1,0074	0,9988 : 1,0025 : 1,0099
NH_4Co- »	0,9957 : 1 : 1,0059	1,0028 : 1,0072 : 1,0131
CsCo- »	0,9971 : 1 : 1,0035	1,0089 : 1,0119 : 1,0154

Molekulare optische Konstanten.

Spezifische Refraktion und Dispersion (Lorenz).

Selenat	Spezifische Refraktion $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} = \mathfrak{n}$						Spezifische Dispersion $\mathfrak{n}_G - \mathfrak{n}_C$		
	Für Strahl $C\,(H\alpha)$			Für Strahl $H\gamma$ nahe G					
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
AmCo	0,1371	0,1385	0,1404	0,1408	0,1423	0,1443	0,0037	0,0038	0,0039
KCo	0,1187	0,1199	0,1230	0,1220	0,1231	0,1263	0,0033	0,0032	0,0033
RbCo	0,1066	0,1076	0,1095	0,1094	0,1105	0,1124	0,0028	0,0029	0,0029
CsCo	0,1002	0,1009	0,1017	0,1028	0,1036	0,1044	0,0026	0,0027	0,0027

Molekulare Refraktion und Dispersion (Lorenz).

Selenat	Molekulare Refraktion $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}=\mathfrak{m}$ Für Strahl $C(H\alpha)$			Für Strahl $H\gamma$ nahe G			Molekulare Dispersion $\mathfrak{m}_G-\mathfrak{m}_C$		
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
KCo	62,66	63,27	64,91	64,36	64,98	66,68	1,70	1,71	1,77
RbCo	66,08	66,69	67,86	67,84	68,48	69,69	1,76	1,79	1,83
AmCo	66,60	67,28	68,24	68,41	69,12	70,13	1,81	1,84	1,89
CsCo	71,51	72,00	72,59	73,41	73,93	74,56	1,90	1,93	1,97

Molekulare Refraktion (Gladstone und Dale).

Selenat	$\frac{n-1}{d}M$ für Strahl C			Mittlere molekulare Refraktion für Strahl C $\frac{1}{3}(\alpha+\beta+\gamma)$
	α	β	γ	
KCo	106,95	108,18	111,54	108,89
RbCo	112,92	114,16	116,54	114,54
AmCo	114,02	115,42	117,38	115,61
CsCo	122,77	123,79	125,01	123,86

Die Kupfergruppe, $R_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Vergleich der Achsenwinkel und Achsenverhältnisse.

	Achsenwinkel	Achsenverhältnisse
	β	$a : b : c$
Kalium - Kupfer-Selenat	103° 25′	0,7508 : 1 : 0,5143
Rubidium- » »	104 44	0,7495 : 1 : 0,5066
Ammonium- » »	105 30	0,7476 : 1 : 0,5150
Cäsium- » »	105 42	0,7398 : 1 : 0,4981

Vergleich der Kristallwinkel.

Winkel	*KCu*-Selenat	*RbCu*-Selenat	*CsCu*-Selenat	*AmCu*-Selenat
$ac = (100):(001)$	76° 35′	75° 16′	74° 18′	74° 30′
$as = (100):(101)$	46 42	46 5	45 43	45 13
$sc = (101):(001)$	29 53	29 11	28 35	29 17
$cr' = (001):(\bar{2}01)$	62 55	63 25	63 37	64 34
$cs' = (001):(\bar{1}01)$	38 24	38 21	38 9	39 9
$s'r' = (\bar{1}01):(\bar{2}01)$	24 31	25 4	25 28	25 25
$r'a = (\bar{2}01):(\bar{1}00)$	40 30	41 19	42 5	40 56

Winkel	*KCu*-Selenat	*RbCu*-Selenat	*CsCu*-Selenat	*AmCu*-Selenat
$ap = (100):(110)$	36° 7′	35° 56′	35° 37′	35° 46′
$pp' = (110):(120)$	19 28	19 28	19 28	19 28
$p'b = (120):(010)$	34 25	34 36	34 55	34 46
$pp''' = (110):(130)$	29 20	29 22	29 26	29 24
$p'''b = (130):(010)$	24 33	24 42	24 57	24 50
$pb = (110):(010)$	53 53	54 4	54 23	54 14
$cq = (001):(011)$	26 35	26 6	25 37	26 24
$qb = (011):(010)$	63 25	63 54	64 23	63 36
$ao = (100):(111)$	50 2	49 20	48 53	48 35
$oq = (111):(011)$	28 0	27 28	27 0	27 34
$aq = (100):(011)$	78 2	76 48	75 53	76 9
$qo' = (011):(\bar{1}11)$	34 29	34 28	34 27	35 7
$o'a = (\bar{1}11):(\bar{1}00)$	67 29	68 44	69 40	68 44
$co = (001):(111)$	35 43	34 54	34 11	35 0
$op = (111):(110)$	43 29	43 13	43 5	42 29
$cp = (001):(110)$	79 12	78 7	77 16	77 29
$po' = (110):(11\bar{1})$	56 3	57 16	58 16	57 4
$o'c = (11\bar{1}):(00\bar{1})$	44 45	44 37	44 28	45 27
$bo = (010):(111)$	69 29	69 57	70 23	69 55
$os = (111):(101)$	20 31	20 3	19 37	20 5
$bo' = (010):(\bar{1}11)$	65 0	65 6	65 17	64 15
$o's' = (\bar{1}11):(\bar{1}01)$	25 0	24 54	24 43	25 15
$sq = (101):(011)$	39 10	38 22	37 38	38 38
$qp = (011):(\bar{1}10)$	84 29	85 48	86 57	86 14
$ps = (\bar{1}10):(\bar{1}0\bar{1})$	56 21	55 50	55 25	55 8
$s'q = (\bar{1}01):(011)$	45 30	45 14	44 50	46 0
$qp = (011):(110)$	64 27	63 42	63 15	63 0
$ps' = (110):(10\bar{1})$	70 3	71 4	71 55	71 0
$r'o' = (\bar{2}01):(\bar{1}11)$	34 27	34 45	34 54	35 14
$o'p = (\bar{1}11):(110)$	93 27	92 42	92 13	92 34
$pr' = (110):(20\bar{1})$	52 6	52 33	52 53	52 12

Ersetzung	Mittlere Veränderung von 38 Winkeln	Maximale Veränderung
K durch *Rb*	33′	79° = 1° 19′
K » *Cs*	61	148 = 2 28
K » NH_4	47	125 = 2 5

Volumkonstanten der Kupfergruppe der Doppelselenate.

Salz	Molekulares Gewicht	Spezifisches Gewicht	Melekular-volum	Topische Achsenverhältnisse
				$\chi : \psi : \omega$
KCu-Selenat . .	532,32	2,539	209,66	6,1819 : 8,2338 : 4,2347
RbCu- » . .	624,42	2,839	219,94	6,3179 : 8,4295 : 4,2704
CsCu » . .	718,42	3,073	233,79	6,4378 : 8,7022 : 4,3346
NH_4Cu » . .	490,48	2,223	220,64	6,2868 : 8,4093 : 4,3308

Orientierung der optischen Indikatrix.

Neigung der α-Achse der Indikatrix zur Vertikalachse c im stumpfen Winkel β, für *Na*-Licht.

NH_4Cu-Selenat	12° 32′
KCu »	13 34
RbCu »	23 5
CsCu »	37 12

Optische Achsenwinkel $2V_\alpha$ der Kupfergruppe der Doppelselenate.

	KCu-Selnat	*AmCu*-Selenat	*RbCu*-Selenat	*CsCu*-Selenat
Li	88° 49′	55° 45′	52° 57′	48° 20′
C	88 46	55 42	52 58	48 20
Na	88 27	55 7	53 11	48 26
Tl	88 3	54 31	53 26	48 33
Cd	87 55	54 10	53 35	48 37
F	87 36	53 48	53 43	48 42

Vergleich der Brechungsexponenten.

Index	Licht	*KCu*-Selenat	*RbCu*-Selenat	NH_4Cu-Selenat	*CsCu*-Selenat
α	*Li*	1,5063	1,5117	1,5161	1,5243
	C	1,5068	1,5122	1,5166	1,5248
	Na	1,5101	1,5153	1,5201	1,5282
	Tl	1,5132	1,5185	1,5235	1,5316
	Cd	1,5150	1,5204	1,5256	1,5335
	F	1,5174	1,5225	1,5278	1,5355
	G	1,5230	1,5284	1,5342	1,5416

Index	Licht	*KCu*-Selenat	*RbCu*-Selenat	NH_4Cu-Selenat	*CsCu*-Selenat
β	*Li*	1,5190	1,5146	1,5304	1,5259
	C	1,5195	1,5152	1,5309	1,5264
	Na	1,5228	1,5183	1,5344	1,5298
	Tl	1,5266	1,5216	1,5379	1,5332
	Cd	1,5286	1,5237	1,5402	1,5352
	F	1,5308	1,5257	1,5424	1,5372
	G	1,5368	1,5317	1,5488	1,5434
γ	*Li*	1,5312	1,5280	1,5347	1,5355
	C	1,5317	1,5286	1,5352	1,5360
	Na	1,5349	1,5318	1,5387	1,5394
	Tl	1,5386	1,5354	1,5423	1,5427
	Cd	1,5406	1,5375	1,5446	1,5447
	F	1,5428	1,5396	1,5469	1,5467
	G	1,5491	1,5461	1,5534	1,5530
Mittelbrechungsindex $\frac{1}{3}(\alpha+\beta+\gamma)$ für *Na*-Licht		1,5226	1,5218	1,5311	1,5325
Doppelbrechung, $Na_{\gamma-\alpha}$		0,0248	0,0165	0,0186	0,0112

Achsenverhältnisse der optischen Indikatrix.

	$\alpha : \beta : \gamma$	$\alpha : \beta : \gamma$
KCu-Selenat	0,9917 : 1 : 1,0080	0,9917 : 1 : 1,0080
RbCu- »	0,9980 : 1 : 1,0089	0,9951 : 0,9971 : 1,0059
NH_4Cu- »	0,9907 : 1 : 1,0028	0,9982 : 1,0076 : 1,0104
CsCu- »	0,9990 : 1 : 1,0063	1,0036 : 1,0046 : 1,0109

Molekulare optische Konstanten.

Spezifische Refraktion und Dispersion (Lorenz).

Selenat	Spezifische Refraktion $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{n}$ Für Strahl $C(H\alpha)$			Für Strahl $H\gamma$ nahe *G*			Spezifische Dispersion $\mathfrak{n}_G - \mathfrak{n}_C$		
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
AmCu	0,1360	0,1392	0,1401	0,1399	0,1431	0,1440	0,0039	0,0039	0,0039
KCu	0,1172	0,1196	0,1220	0,1203	0,1230	0,1253	0,0031	0,0034	0,0033
RbCu	0,1057	0,1063	0,1086	0,1085	0,1091	0,1116	0,0028	0,0028	0,0030
CsCu	0,0997	0,0999	0,1015	0,1024	0,1026	0,1041	0,0027	0,0027	0,0026

Molekulare Refraktion und Dispersion (Lorenz).

Selenat	Molekulare Refraktion $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = \mathfrak{m}$						Molekulare Dispersion $\mathfrak{m}_G - \mathfrak{m}_C$		
	Für Strahl $C (H\alpha)$			Für Strahl $H\gamma$ nahe G					
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
KCu	62,37	63,69	64,94	64,05	65,46	66,70	1,68	1,77	1,76
RbCu	66,02	66,35	67,79	67,77	68,12	69,66	1,75	1,77	1,87
AmCu	66,71	68,25	68,71	68,60	70,16	70,65	1,89	1,91	1,94
CsCu	71,62	71,81	72,90	73,53	73,74	74,81	1,91	1,93	1,91

Molekulare Refraktion (Gladstone und Dale).

Selenat	$\frac{n-1}{d} M$ für Strahl C			Mittlere molekulare Refraktion für Strahl C $\frac{1}{3}(\alpha+\beta+\gamma)$
	α	β	γ	
KCu	106,26	108,92	111,48	108,89
RbCu	112,65	113,32	116,26	114,08
AmCu	113,98	117,14	118,09	116,40
CsCu	122,69	123,07	125,31	123,69

Die Mangangruppe, $R_2Mn(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$.

Ein Kaliumsalz dieser Gruppe ist nicht zu erhalten, da es bei möglichen Temperaturen nicht existenzfähig zu sein scheint.

Vergleich der Achsenwinkel und Achsenverhältnisse.

	Achsenwinkel	Achsenverhältnisse
	β	$a : b : c$
Rubidium- Mangan-Selenat	105° 9′	0,7422 : 1 : 0,5008
Ammonium- » »	106 16	0,7427 : 1 : 0,4994
Cäsium- » »	106 22	0,7319 : 1 : 0,4957

Vergleich der Kristallwinkel.

Winkel	*RbMn*-Selenat	*CsMn*-Selenat	*AmMn*-Selenat
$ac = (100):(001)$	74° 51′	73° 38′	73° 44′
$as = (100):(101)$	45 52	44 59	45 14
$sc = (101):(001)$	28 59	28 39	28 30
$cr' = (001):(\bar{2}01)$	63 35	64 35	64 12
$cs' = (001):(\bar{1}01)$	38 20	38 48	38 28
$s'r' = (\bar{1}01):(\bar{2}01)$	25 15	25 47	25 44
$r'a = (\bar{2}01):(\bar{1}00)$	41 34	41 47	42 4

Winkel	*RbMn*-Selenat	*CsMn*-Selenat	*AmMn*-Selenat
$ap = (100):(110)$	35° 38′	35° 4′	35° 29′
$ap'' = (100):(210)$	19 43	19 20	19 37
$p''p = (210):(110)$	15 55	15 44	15 52
$pp' = (110):(120)$	19 28	19 28	19 28
$p'b = (120):(010)$	34 54	35 28	35 3
$pp''' = (110):(130)$	29 25	29 31	29 27
$p'''b = (130):(010)$	24 57	25 25	25 4
$p'p''' = (120):(130)$	9 57	10 3	9 59
$pb = (110):(010)$	54 22	54 56	54 31
$cq = (001):(011)$	25 48	25 26	25 37
$qb = (011):(010)$	64 12	64 34	64 23
$ao = (100):(111)$	49 4	48 7	48 25
$oq = (111):(011)$	27 19	27 8	26 57
$aq = (100):(011)$	76 23	75 15	75 22
$qo' = (011):(\bar{1}11)$	34 33	35 3	34 43
$o'a = (\bar{1}11):(\bar{1}00)$	69 4	69 42	69 55
$co = (001):(111)$	34 35	34 5	34 5
$op = (111):(110)$	43 9	42 35	42 44
$cp = (001):(110)$	77 44	76 40	76 49
$po' = (110):(11\bar{1})$	57 44	58 27	58 27
$o'c = (11\bar{1}):(00\bar{1})$	44 32	44 53	44 44
$bn = (010):(121)$	54 18	54 58	54 39
$no = (121):(111)$	15 56	15 43	15 50
$bo = (010):(111)$	70 14	70 41	70 29
$os = (111):(101)$	49 46	49 19	49 31
$bo' = (010):(\bar{1}11)$	65 17	65 23	65 11
$o's' = (\bar{1}11):(\bar{1}01)$	24 43	24 37	24 49
$sq = (101):(011)$	38 2	37 35	37 35
$qp = (011):(\bar{1}10)$	86 26	87 48	87 24
$ps = (\bar{1}10):(\bar{1}0\bar{1})$	55 32	54 37	55 1
$s'q = (\bar{1}01):(011)$	45 4	45 16	45 5
$qn = (011):(121)$	26 41	26 26	26 18
$np = (121):(110)$	36 55	36 30	36 32
$qp = (011):(110)$	63 36	62 56	62 50
$ps' = (110):(10\bar{1})$	71 20	71 48	72 5
$r'o' = (\bar{2}01):(\bar{1}11)$	34 45	35 3	35 9
$o'p = (\bar{1}11):(110)$	92 42	92 34	92 3
$pr' = (110):(20\bar{1})$	52 33	52 23	52 48

Volumkonstanten der Mangangruppe der Doppelselenate.

Salz	Molekulares Gewicht	Spezifisches Gewicht	Molekularvolum	Topische Achsenverhältnisse
				$\chi : \psi : \omega$
RbMn-Selenat . .	615,92	2,763	222,92	6,3333 : 8,5332 : 4,2734
CsMn- » . .	709,92	3,008	236,01	6,4297 : 8,7850 : 4,3547
NH_4Mn- » . .	481,98	2,158	223,35	6,3577 : 8,5603 : 4,2750

Orientierung der optischen Indikatrix.

Neigung der α-Achse der Indikatrix zur Vertikalachse c im stumpfen Winkel β, für *Na*-Licht.

NH_4Mn-Selenat	3° 22′
RbMn- »	13 7
CsMn- »	22 11

Optische Achsenwinkel $2V_\alpha$ der Mangangruppe der Doppelselenate.

	AmMn-Selenat	*RbMn*-Selenat	*CsMn*-Selenat
Li	70° 17′	66° 5′	69° 3′
C	70 18	66 5	69 1
Na	70 23	66 2	68 49
Tl	70 28	66 0	68 33
Cd	70 31	65 57	68 17
F	70 34	65 52	68 5

Vergleich der Brechungsexponenten.

Index	Licht	*RbMn*-Selenat	NH_4Mn-Selenat	*CsMn*-Selenat
α	*Li*	1,5059	1,5124	1,5215
	C	1,5064	1,5129	1,5220
	Na	1,5094	1,5160	1,5250
	Tl	1,5125	1,5194	1,5283
	Cd	1,5143	1,5214	1,5302
	F	1,5163	1,5235	1,5323
	G	1,5225	1,5294	1,5379
β	*Li*	1,5105	1,5163	1,5243
	C	1,5110	1,5169	1,5248
	Na	1,5140	1,5202	1,5279
	Tl	1,5172	1,5237	1,5312
	Cd	1,5190	1,5256	1,5331
	F	1,5210	1,5276	1,5350
	G	1,5270	1,5304	1,5405

Index	Licht	*RbMn*-Selenat	NH_4Mn-Selenat	*CsMn*-Selenat
γ	*Li*	1,5220	1,5249	1,5301
	C	1,5226	1,5255	1,5306
	Na	1,5258	1,5288	1,5338
	Tl	1,5292	1,5323	1,5373
	Cd	1,5312	1,5343	1,5394
	F	1,5332	1,5364	1,5415
	G	1,5396	1,5429	1,5471
Mittelbrechungsindex $\frac{1}{3}(\alpha+\beta+\gamma)$ für *Na*-Licht		1,5164	1,5217	1,5289
Doppelbrechung $Na_{\gamma-\alpha}$		0,0164	0,0128	0,0088

Achsenverhältnisse der optischen Indikatrix.

	$\alpha : \beta : \gamma$
RbMn-Selenat	0,9969 : 1 : 1,0078
NH_4Mn- »	0,9972 : 1 : 1,0057
CsMn- »	0,9981 : 1 : 1,0039

Spezifische Refraktion und Dispersion (Lorenz).

Selenat	Spezifische Refraktion $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{n}$						Spezifische Dispersion $\mathfrak{n}_G - \mathfrak{n}_C$		
	Für Strahl $C(H\alpha)$			Für Strahl $H\gamma$ nahe G					
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
AmMn	0,1393	0,1402	0,1422	0,1430	0,1440	0,1460	0,0037	0,0038	0,0038
RbMn	0,1076	0,1084	0,1105	0,1105	0,1113	0,1135	0,0029	0,0039	0,0030
CsMn	0,1014	0,1018	0,1028	0,1040	0,1044	0,1054	0,0026	0,0026	0,0026

Molekulare Refraktion und Dispersion (Lorenz).

Selenat	Molekulare Refraktion $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = \mathfrak{m}$						Molekulare Dispersion $\mathfrak{m}_G - \mathfrak{m}_C$		
	Für Strahl $C(H\alpha)$			Für Strahl $H\gamma$ nahe G					
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
RbMn	66,27	66,78	68,06	68,04	68,53	69,90	1,77	1,75	1,84
AmMn	67,12	67,56	68,51	68,93	69,43	70,39	1,81	1,87	1,88
CsMn	71,98	72,30	72,97	73,81	74,10	74,86	1,83	1,80	1,89

Molekulare Refraktion (Gladstone und Dale).

Selenat	$\frac{n-1}{d} M$ für Strahl C			Mittlere molekulare Refraktion für Strahl C
	α	β	γ	$\frac{1}{3}(\alpha+\beta+\gamma)$
RbMn	112,88	113,91	116,50	114,43
AmMn	114,55	115,45	117,37	115,79
CsMn	123,20	123,86	125,23	124,10

Die Kadmiumgruppe, $R_2Cd(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Ein Kaliumsalz dieser Gruppe war nicht darstellbar, es scheint nicht existenzfähig zu sein.

Vergleich der Achsenwinkel und Achsenverhältnisse.

	Achsenwinkel	Achsenverhältnisse
	β	$a : b : c$
Rubidium-Kadmium-Selenat	105° 7′	0,7402 : 1 : 0,5026
Ammonium- » »	106 1	0,7418 : 1 : 0,5026
Cäsium- » »	106 22	0,7319 : 1 : 0,5011

Vergleich der Kristallwinkel.

Winkel	*RbCd*-Selenat	*CsCd*-Selenat	*AmCd*-Selenat
ac = (100) : (001)	74° 53′	73° 38′	73° 59′
as = (100) : (101)	45 44	45 2	45 15
sc = (101) : (001)	29 9	28 36	28 44
cr′ = (001) : ($\bar{2}$01)	63 49	64 31	64 17
cs′ = (001) : ($\bar{1}$01)	38 35	38 44	38 40
s′r′ = ($\bar{1}$01) : ($\bar{2}$01)	25 14	25 47	25 37
r′a = ($\bar{2}$01) : ($\bar{1}$00)	41 18	41 51	41 44
ap = (100) : (110)	35 33	35 6	35 30
pp′ = (110) : (120)	19 28	19 28	19 28
p′b = (120) : (010)	34 59	35 26	35 2
pp‴ = (110) : (130)	29 26	29 32	29 27
p‴b = (130) : (010)	25 1	25 22	25 3
p′p‴ = (120) : (130)	9 58	10 4	9 59
pb = (110) : (010)	54 27	54 54	54 30
cq = (001) : (011)	25 53	25 41	25 47
qb = (011) : (010)	64 7	64 19	64 13

Winkel	*RbCd*-Selenat	*CsCd*-Selenat	*AmCd*-Selenat
$ao = (100):(111)$	48° 57′	48° 14′	48° 28′
$oq = (111):(011)$	27 29	27 3	27 9
$aq = (100):(011)$	76 26	75 17	75 37
$qo' = (011):(\bar{1}11)$	34 45	35 16	34 50
$o'a = (\bar{1}11):(\bar{1}00)$	68 49	69 27	69 33
$co = (001):(111)$	34 45	34 9	34 20
$op = (111):(110)$	43 0	42 31	42 41
$cp = (001):(110)$	77 45	76 40	77 1
$po' = (110):(11\bar{1})$	57 29	58 5	58 5
$o'c = (11\bar{1}):(00\bar{1})$	44 46	45 15	44 54
$bn = (010):(121)$	54 15	54 40	54 30
$no = (121):(111)$	15 57	15 49	15 52
$bo = (010):(111)$	70 12	70 29	70 22
$os = (111):(101)$	19 48	19 31	19 38
$bo' = (010):(\bar{1}11)$	65 15	65 12	65 7
$o's' = (\bar{1}11):(\bar{1}01)$	24 45	24 48	24 53
$sq = (101):(011)$	38 13	37 42	37 52
$qp = (011):(\bar{1}10)$	86 23	87 37	87 7
$ps = (\bar{1}10):(\bar{1}0\bar{1})$	55 24	54 41	55 1
$s'q = (\bar{1}01):(011)$	45 19	45 20	45 20
$qn = (011):(121)$	26 48	26 20	26 28
$np = (121):(110)$	36 48	36 28	36 29
$qp = (011):(110)$	63 36	62 48	62 57
$ps' = (110):(10\bar{1})$	71 5	71 52	71 43
$r'o' = (\bar{2}01):(\bar{1}11)$	34 46	35 10	35 7
$o'p = (\bar{1}11):(110)$	92 55	92 23	92 18
$pr' = (110):(20\bar{1})$	52 19	52 27	52 35

Da die Kristalle der Rubidium- und Cäsiumsalze dieser Gruppe ganz undurchsichtig waren, konnte man ihre optischen Konstanten nicht bestimmen. Mit beträchtlicher Schwierigkeit und nach manchen fruchtlosen Bestrebungen sind die optischen Konstanten des Ammoniumsalzes an ausnahmsweise durchsichtigen Kristallen jedoch völlig bestimmt worden[1]). Aber ein einfacher Vergleich dieser Konstanten mit denjenigen der anderen Salze der Gruppe ist augenscheinlich nicht möglich.

Die Resultate der Untersuchungen der Ammonium-Doppelsulfate $(NH_4)_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (M steht für Nickel, Cobalt, Kupfer, Mangan und Cadmium),

---

1) Ibid. 1922, **101**, 245.

die während des Krieges in »Philosophical Transactions of the Royal Society (A, 1915, 216, 1) veröffentlicht wurden, hier vollständig wiederzugeben, würde zu viel Raum beanspruchen. Diese Resultate werden aber in der nachfolgenden Abteilung II bei der Diskussion über die Stellung der Ammoniumsalze in der ganzen, großen isomorphen Reihe berücksichtigt. Auch werden die Strukturkonstanten vergleichsweise angegeben (Seite 71).

Abteilung II.

Die Mitteilung über die Cadmiumgruppe der Doppelselenate bildet, wie schon erwähnt, die Vollendung der Aufgabe, welche sich der Verfasser im Jahre 1890 gestellt hatte, nämlich die durchgehende Untersuchung der Kristalle von zwei der wichtigsten und am besten kristallisierbaren isomorphen Salzreihen, um den Einfluß der Ersetzung chemischer Elemente durch solche, die derselben Familiengruppe angehören, auf die Form (äußere Gestalt), Struktur und physikalischen Eigenschaften der Kristalle festzustellen. Die zwei gewählten Salzreihen sind die rhombischen Sulfate und Selenate der Alkalimetallfamiliengruppe, $R_2{}^{S}_{Se}O_4$, worin R für Kalium, Rubidium und Cäsium steht, und die monosymmetrischen hexahydratischen Doppelsulfate und Selenate, $R_2M\left({}^{S}_{Se}O_4\right)_2 . 6H_2O$, worin R wiederum dieselben Alkalimetalle und M die Metalle Magnesium, Zink, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer und Cadmium darstellt. In beiden Reihen sind auch die Salze untersucht worden, welche Ammonium und Thallium als R-Base enthalten, denn die Ammonium-Radikalgruppe, NH_4, und das Metall Thallium in seiner niedrigen (oxydulischen) Capacität ersetzen, wie wohl bekannt ist, die Alkalimetalle in diesen Reihen unter Bildung isomorpher Kristalle. Die Ammoniumsalze bilden sehr gute Kristalle und sind daher geeignet, in diese Untersuchung eingeschlossen zu werden. Nur zwei der monoklinen Thallium-Doppelsalze erwiesen sich für die Untersuchung passend, da sie genügend gut ausgebildete Kristalle gaben. Die beiden rhombischen einfachen Salze sind höchst geeignet und daher vollkommen untersucht worden[1]). Drei analoge Doppelchromate der Magnesiumgruppe sind gleichfalls berücksichtigt worden[2]). Im Ganzen sind fünfundsiebzig Salze in sehr eingehender Weise untersucht worden.

Im Verlauf dieser Arbeit sind mehr als 800 Kristalle goniometrisch durchgemessen worden. Dabei wurden über 45,000 goniometrische Messungen ausgeführt. Zur Untersuchung wurden besonders gut ausgebildete und unter idealen Bedingungen gewachsene Kristalle gewählt. Mehr als 500 Bestimmungen des spezifischen Gewichtes der Kristalle waren notwen-

1) Diese Zeitschrift, 1904, **38**, 602; 1907, **42**, 529 und 1907, **44**, 43.

dig. Über 2000 absolut ebene und genau orientierte, polierte Oberflächen sind geschliffen worden. Das war mit Hilfe eines für diesen Zweck speziell konstruierten und absolut unentbehrlichen Schleif- und Schnittgoniometers[1]), das in dieser Zeitschrift im Jahre 1896 vom Verfasser beschrieben wurde, möglich. Das Instrument diente zur Darstellung der zur optischen Untersuchung notwendigen Schnittplatten und 60°-Prismen. Außerdem sind die gesamten optischen Konstanten für eine beträchtliche Zahl von spezifischen Wellenlängen des Lichtes mit Hilfe eines vom Verfasser in dieser Zeitschrift im Jahre 1895 beschriebenen spektroskopischen, monochromatischen Beleuchters[2]) ermittelt worden.

Es wird also jetzt klar, warum die Untersuchung so viele Jahre gebraucht hat, und es ist für den Verfasser eine große Genugtuung, daß er dieses Werk hat zur Vollendung bringen können. Die Resultate sind in 26 Mitteilungen veröffentlicht worden, außerdem sind in 6 weiteren Mitteilungen die neuen Instrumente beschrieben worden, welche, um der Arbeit die höchst erreichbare Genauigkeit zu geben, zu konstruieren für notwendig befunden wurde. Es ist besonders zufriedenstellend, daß alle diese Instrumente auch für allgemeine physikalische Untersuchungen nützlich sind, nicht allein für rein kristallographische Zwecke.

Das überaus günstige Ergebnis ist eine absolute Übereinstimmung der Schlußfolgerungen, die sich von den 19 verschiedenen Salzgruppen ergeben hinsichtlich der Beziehungen der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze zueinander innerhalb einer Gruppe und der Stellungen der Ammonium- und Thalliumsalze. Die Hauptresultate der ganzen Untersuchung sind folglich neunzehnmal bestätigt worden. Diese Hauptresultate können in Kürze wie folgt wiedergegeben werden. Diejenigen für die hier beschriebenen sechs Gruppen der monosymmetrischen Reihe von Doppelsalzen gehen klar aus den in Abteilung I zusammengestellten Vergleichstabellen hervor; sie sind identisch mit den Resultaten, die bereits aus den anderen, vorher in dieser Zeitschrift beschriebenen Magnesium[3]) und Zink[4]) enthaltenden Doppelselenaten und den acht Gruppen von Doppelsulfaten[5]) abgeleitet worden sind. Sie sind aber auch für die rhombischen einfachen normalen Sulfate[6]) und Selenate[7]) gültig, wenn man sich erinnert, daß bei diesen Salzen alle Kristallachsen stets 90° bilden müssen und die optische Indikatrix in unveränderter Parallelstellung mit den Kristallachsen bleiben muß.

---

1) Diese Zeitschrift, 1896, **25**, 79; 1899, **31**, 458.
2) » » , 1895, **24**, 455.
3) » » , 1902, **35**, 529.
4) » » , 1900, **33**, 1.
5) » » , 1893, **21**, 491; 1897, **27**, 113.
6) » » , 1895, **24**, 1; 1899, **31**, 426.
7) » » , 1898, **29**, 63.

1. Die Kristallflächenwinkel des Rubidiumsalzes irgend einer Gruppe stehen zwischen den entsprechenden Winkeln der Kalium- und Cäsiumsalze derselben Gruppe. Bei den monoklinen Doppelsalzen steht der Wert des Achsenwinkels β des Rubidiumsalzes beinahe genau in der Mitte zwischen den Werten für die zwei anderen Alkalimetallsalze. Auch die Achsenverhältnisse sind bei dem Rubidiumsalz von mittlerem Wert. Da die Atomgewichte und Atomordnungszahlen der Alkalimetalle in der periodischen Tabelle die untenstehenden Werte besitzen, kann man wahrhaftig sagen, daß die Kristallwinkel und Kristallelemente denselben Verlauf wie die Atomgewichte und Atomordnungszahlen zeigen.

	K	*Rb—K*	*Rb*	*Cs—Rb*	*Cs*	*Cs—K*
Atomgewicht	38,85	46	84,9	47	131,9	93 = 2 × 46,5
Atomordnungszahl	19	18	37	18	55	36 = 2 × 18

Jede Tabelle der Kristallwinkel in Abteilung I ist von einer anderen gefolgt, welche die durchschnittliche Winkelveränderung (mittlere Veränderung von den gesamten 38 verglichenen Winkeln) und auch die maximale Winkelveränderung angibt. Aus diesen kleinen Tabellen geht klar hervor, daß die Ersetzung von Kalium durch Cäsium von beinahe genau zweimal so großen Winkelveränderungen begleitet wird, als die Ersetzung von Kalium durch Rubidium; die Durchschnittsveränderung und die maximale Veränderung folgen also der oben erwähnten Stufenregel in praktisch absoluter Weise.

2. Eine andere Tatsache, welche jedoch nicht durch die Tabellen angedeutet werden kann, und welche sehr eigentümlich und dabei ganz unverkennbar ist, betrifft den Habitus der Kristalle der Doppelsalzreihe; denn es ist beobachtet worden, daß der Habitus der Kalium- und der Cäsiumsalze irgend einer und derselben Gruppe ganz verschieden und in der Tat sehr charakteristisch ist, und daß der Habitus des Rubidiumsalzes derselben Gruppe von einem deutlich mittleren Typus ist. Fig. 2 stellt den typischen Kristall eines Kaliumsalzes dar, welcher durch große c-Flächen und verhältnismäßig kleine q-Flächen charakterisiert ist. Wenn er prismatisch ist, wird er es nach der vertikalen Achse. Fig. 4 stellt einen typischen Cäsiumsalzkristall dar, welcher vom vorigen deutlich verschieden ist, indem er durch große q-Flächen und nur streifenförmige c-Flächen charakterisiert ist und daher einen prismatischen Habitus parallel der geneigten a-Achse aufweist. Zwischen diesen zwei ganz entgegengesetzten Typen liegen die Kristalle des Rubidiumsalzes, welche verhältnismäßig mittlere q-Flächen besitzen, wie aus Fig. 3 klar hervorgeht. Diese Tatsachen sind so klar, daß man praktisch niemals einen Cäsiumsalzkristall ähnlich Fig. 2 antrifft oder einen Kaliumsalzkristall wie Fig. 4. In den Figuren sind natürlich nur die primären Flächen wiedergegeben, um die Typen am deutlichsten zu zeigen; gewöhnlich sind noch

manch andere Flächen verschiedener Zonen anwesend, jedoch sehr klein ausgebildet.

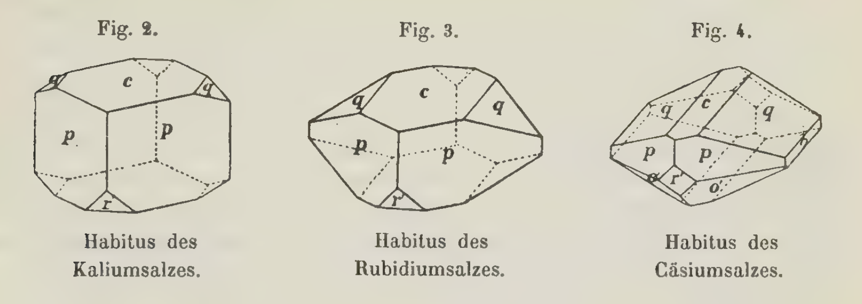


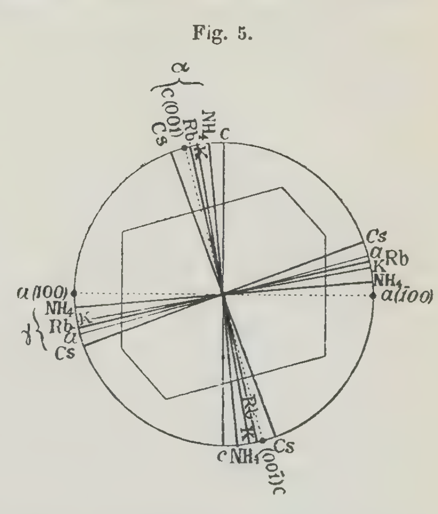
Fig. 2. Habitus des Kaliumsalzes.

Fig. 3. Habitus des Rubidiumsalzes.

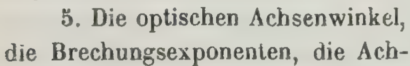
Fig. 4. Habitus des Cäsiumsalzes.

3. Aus den Tabellen der Volumkonstanten geht klar hervor, daß die Molekularvolumina und topischen Achsenverhältnisse, d. h. die Volumina und Seitendimensionen der Raumgitterzellen denselben Verlauf wie die Atomordnungszahlen und Atomgewichte zeigen, indem die Werte für das Rubidiumsalz immer in der Mitte zwischen den Werten für die Kalium- und Cäsiumsalze liegen.

4. Wenn man zu den optischen Eigenschaften übergeht, so beobachtet man im Falle der monosymmetrischen Doppelsalze, bei denen allein eine Variation möglich ist, daß die optische Indicatrix sich um die optische Symmetrieachse mehr und mehr dreht, wenn Kalium durch Rubidium und letzteres wieder durch Cäsium ersetzt wird, so daß ihre Stellung bei dem Rubidiumsalz immer eine mittlere ist. Diese Tatsache geht klar aus den Tabellen der Neigungen der α-Achse der Indikatrix gegen die vertikale Kristallachse hervor und wird graphisch illustriert durch Fig. 5, welche die Stellungen der zwei in der Symmetrieebene liegenden Auslöschungsrichtungen (Indicatrixachsen) für alle vier Salze einer (der Eisenoxydul-)Gruppe darstellt.



Auslöschungsrichtungen in der Symmetrieebene der Kristalle der Eisenoxydulgruppe.



5. Die optischen Achsenwinkel, die Brechungsexponenten, die Achsenverhältnisse der optischen Indicatrix, der Betrag der Doppelbrechung und die molekularen optischen Konstanten zeigen auch eine ähnliche Beziehung zum Atomgewicht und zur Atomordnungszahl des Alkalimetalles. Das wird

am deutlichsten durch den Betrag der Doppelbrechung und die molekulare Refraktion gezeigt. Was die Brechungsexponenten selbst betrifft, so bleibt diese Beziehung bei einigen Gruppen teilweise verborgen wegen der großen Verminderung der Doppelbrechung, die im entgegengesetzten Sinne zu der Zunahme des Brechungsexponenten wirkt.

6. Somit kann man im Resumé sagen, daß die gesamten variablen morphologischen Eigenschaften — Kristallwinkel und Elemente, Volumen und Dimensionen der Gitterstrukturzellen und der Habitus —, die optischen Eigenschaften und die thermischen Dilatationen (soweit bestimmt[1], wie im Falle der rhombischen einfachen Sulfate) einen regelmäßigen Verlauf im Verhältnis zu der Atomordnungszahl und dem Atomgewicht zeigen.

Die Differenz der Atomordnungszahlen in der periodischen Tabelle von Mendeléev, 18, zwischen Kalium und Rubidium einerseits und zwischen Rubidium und Cäsium anderseits, ist interessant; denn sie entspricht einer vollkommenen Elektronenschale nach der Lewis-Langmuirschen Erklärung der Atomstrukturtheorie, oder zwei vollkommenen Elektronenschalen nach der Bohr-Sommerfeldschen Auslegung der Theorie. Das heißt: Wenn man von Kalium zu Rubidium und wieder von Rubidium zu Cäsium übergeht, so wird jedesmal eine vollständige Elektronenschale zur Atomstruktur hinzugefügt, und der Atomdiameter und die Atomgröße im allgemeinen müssen natürlich dabei vergrößert und ausgedehnt werden.

Nun ist von W. L. Bragg gezeigt worden, daß der Atomdurchmesser eine periodische Funktion der Atomordnungszahl ist, und daß die Kurve, welche die Atomdiameter graphisch darstellt, sehr scharfe Maxima an den Stellen aufweist, welche den elektropositiven Alkalimetallen entsprechen, und mehr ausgedehnte Maxima, die den elektronegativen Elementen und den zweiwertigen M-Metallen der Doppelsalzreihe entsprechen. Die Kurve selbst ist in Fig. 6 reproduciert, um diese Tatsache ganz klar zu machen.

Das Zusammenwirken der in den zwei letzten Paragraphen besprochenen Tatsachen hat zur Folge, daß die zwei für diese Untersuchung gewählten Salzreihen, $R_2{}^{S}_{Se}O_4$ und $R_2M\left({}^{S}_{Se}O_4\right)_2 \cdot 6\,H_2O$, absolut die bestmöglichen für den Zweck sind. Irgend eine Differenz in Form, Struktur und Eigenschaften, welche beim Ersatz eines Elementes durch ein anderes derselben Familiengruppe hervorgerufen wird, läßt sich durch sie am klarsten erkennen.

Die Veränderung der Atomgröße um eine oder zwei vollkommene Elektronenschalen bei jeder Ersetzung durch das nächststehende Element der Familiengruppe, sowie der entsprechende Übergang von einem Maximum der Kurve zu einem anderen, jedesmal höher gelegenen wegen des ver-

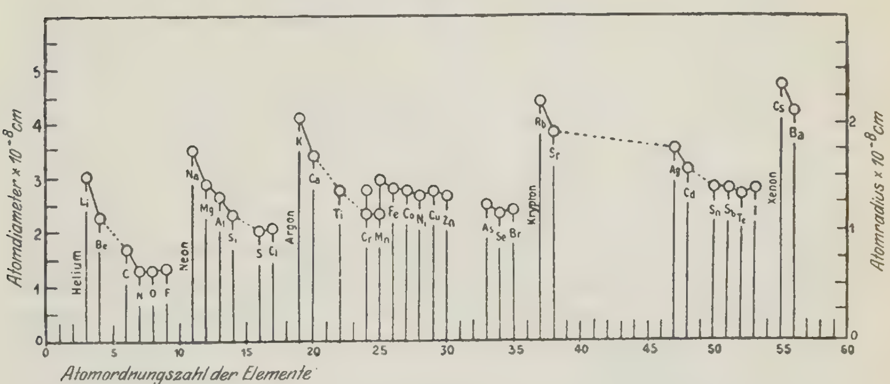
---

1) Diese Zeitschrift, 1899, 31; 426.

größerten Atomdurchmessers, ist also die direkte Ursache der Veränderung der Kristallstruktur, d. h. der Ausdehnung der Einheitszellen des Raumgitters und der deutlich bemerkbaren, dadurch hervorgerufenen Veränderungen der Kristallwinkel und der optischen und anderen physikalischen Eigenschaften.

Grundsätzlich muß man zu dem Gesetz von Moseley zurückgehen, zu der von ihm angedeuteten Tatsache, daß eine Einheitszunahme in der Atomordnungszahl einer Einheitszunahme der positiven elektrischen Ladung des Atomkernes entspricht unter entsprechender Hinzufügung eines negativen Elektrones in der Atomhülle, um die letzte Ursache des Verlaufs der kristallographischen Eigenschaften zu verstehen.


Fig. 6.



Die Kurve von Atomdiametern nach W. L. Bragg.

Kalium, Rubidium und Cäsium (Atomordnungszahlen 19, 37, 55) besitzen respektive ein Elektron mehr, als notwendig ist, um die stabilen Elektronenschalen von Argon (Atomordnungszahl 18), Krypton (36) und Xenon (54) darzustellen, und dieses einzige additionale Elektron liegt wahrscheinlich außerhalb dieser vollständigen Schale und bildet das für die Alkalimetalle und andere monovalente Elemente charakteristische »einwertige« Verbindungsband. In der Tat vermutet man, daß dieses mehr oder weniger freie Elektron während der chemischen Verbindungswirkung wirklich zu dem elektronegativen Element übergeht (welchem ein oder mehrere Elektronen fehlen, um eine vollkommene stabile Schale zu besitzen). Dieses ist zweifellos die Ursache der maximalen Stellungen der Alkalimetalle auf der Kurve der Atomdiameter, und zwar hat das Cäsiumatom den größten Durchmesser von allen gemessenen Atomen (W. L. Bragg).

Somit ist es klar, daß die im Jahre 1890 gemachte Wahl dieser zwei isomorphen Salzreihen eine sehr glückliche gewesen ist. Sie ermöglichte ein erfolgreiches Studium der Veränderungen der Kristallstruktur und der

Eigenschaften, die durch Vertauschung ersetzbarer Elemente ein und derselben Familiengruppe verursacht werden. Zu jener Zeit hatte man noch keine Idee von der außerordentlich komplexen Natur des chemischen Atoms, und es ist höchst zufriedenstellend, daß die Resultate der ganzen Untersuchung des Verfassers in einer so vollkommenen Übereinstimmung mit den heute so wichtigen und interessanten Resultaten der in der letzten Zeit ausgeführten Untersuchungen über Atomstruktur stehen. Die Resultate der Untersuchungen des Verfassers werden stark beeinflußt durch die außerordentliche Wirkung des Alkalimetalles R in den Doppelsalzen im Vergleich zu derjenigen der zweiwertigen M-Metalle, welche leicht durch die niedrigeren Stellungen der M-Metalle auf der Kurve der Atomdiameter zu verstehen ist.

Ein ferneres Hauptresultat der Untersuchung ist das, daß in den gesamten Salzgruppen die Kristalle des Ammoniumsalzes immer praktisch isostrukturell mit denjenigen des Rubidiumsalzes derselben Gruppe gefunden wurden. Dieses Resultat ist vom Verfasser in einer speziellen Mitteilung dazu verwendet worden, um die Unrichtigkeit der Pope-Barlowschen Valenz-Volum-Theorie zu demonstrieren, denn diese Theorie verlangt, daß das Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ das Volumen 24 haben soll $(3 \times 2 + 1 \times 8 + 2 + 2 \times 4)$ und das Rubidiumsalz Rb_2SO_4 das Volumen 12 $(1 \times 2 + 2 + 2 \times 4)$, d. h. das Halbvolumen des ersten Salzes. Doch ist vom Verfasser bewiesen worden, daß die Volumina der beiden Salze beinahe genau die gleichen sind, eine Tatsache, welche absolut durch eine X-Strahlen-Untersuchung von A. Ogg und F. L. Hopwood in dem Laboratorium von Sir William Bragg bestätigt worden ist (siehe Seite 73). Die Atomdurchmesser von W. L. Bragg repräsentieren die wirklichen Atomgrößen, und diese sind ganz verschieden von denjenigen, welche von der Valenz-Volum-Theorie angedeutet worden sind; sie stimmen mit den Resultaten des Verfassers vollkommen überein. Ein vortreffliches Beispiel ist durch einen Vergleich der Atomgrößen von Cäsium und Stickstoff gegeben. Nach der Valenz-Volum-Theorie sollte Cäsium als einwertiges Element das Einheitsvolumen 1 besitzen, während Stickstoff, seiner Dreiwertigkeit entsprechend, das Volumen 3 haben sollte. Tatsächlich ist aber das Entgegengesetzte der Fall: Cäsium besitzt den größten Durchmesser von allen gemessenen Elementen, nämlich 4.75×10^{-8} cm, während Stickstoff nur den Atomdurchmesser 1.30×10^{-8} cm hat, d. h. sein Durchmesser ist kleiner als ein Drittel des Cäsiumatomdurchmessers. Somit ersetzt jetzt das Gesetz der Atomdurchmesser von W. L. Bragg die Valenz-Volum-Theorie, denn die Idee, daß die Atomgröße viel mit der Kristallstruktur zu tun hat, war ganz richtig.

Da die Resultate für die fünf Ammoniumsalze der Doppelsulfatreihe in dieser Zeitschrift nicht veröffentlicht und auch in den vorhergehenden Tabellen der Abteilung I nicht angegeben worden sind, mag es angebracht

sein, hier einiges aus der englischen Mitteilung wiederzugeben, namentlich die Resultate über die Molekularvolumina, topischen Achsenverhältnisse und die molekulare Refraktion, nebst den entsprechenden Konstanten für die analogen Rubidiumsalze. Aus diesen Konstanten geht klar hervor, wie die Ammonium- und Rubidiumsalze in der Tat einander ähnlich und isostrukturell sind.

	Molekular-volum	Topische Achsenverhältnisse χ	: ψ	: ω	Mittlere Molekularrefraktion (Gladstone), $\frac{1}{3}(\alpha+\beta+\gamma)$
AmNi-Sulfat	203,91	6,1426	8,3312	4,1656	101,63
RbNi- »	203,43	6,1065	8,3081	4,1723	100,60
AmCo-Sulfat	206,40	6,1860	8,3753	4,1667	101,89
RbCo- »	205,03	6,1494	8,3201	4,1692	100,59
AmCu-Sulfat	206,08	6,1786	8,2790	4,1942	102,25
RbCu- »	206,24	6,2017	8,2800	4,1640	101,44
AmMn-Sulfat	212,13	6,2670	8,4690	4,1761	102,37
RbMn- »	212,26	6,2404	8,4536	4,1846	101,98
AmCd-Sulfat	216,12	6,2838	8,5332	4,2078	105,27
RbCd- »	214,98	6,2539	8,5133	4,1980	104,08

Die Resultate für die Ammonium- und Rubidium-Eisen [1]), -Zink [2]) und -Magnesium [2]) Sulfate sind in dieser Zeitschrift schon publiziert worden; sie deuten dieselben Tatsachen an.

Eine weitere Schlußfolgerung ist die, daß das Thalliumsalz [3]) in irgend einer Gruppe dem Rubidiumsalz derselben Gruppe sehr ähnlich ist, insoweit als es isomorph aber nicht eutropisch mit den Alkalimetallsalzen und beinahe isostrukturell mit dem Rubidiumsalz ist. Jedoch zeichnen sich die Kristalle des Thalliumsalzes scharf durch ihr ungemein starkes Refraktionsvermögen aus.

Die Ammonium- und Thalliumsalze der beiden rhombischen einfachen Salzreihen und der monoklinen Doppelsalzreihen besitzen Kristallwinkel und Achsenverhältnisse, welche denjenigen der Alkalimetallsalze sehr ähnlich sind; das zeigt deutlich, daß alle diese Salze wirklich denselben rhombischen und monosymmetrischen isomorphen Reihen angehören. Während sie also wahrhaftig isomorph sind, sind sie nicht eutropisch. Dieser letzte Term ist G. Linck [4]) zu verdanken; er wurde von ihm nach einer freundlichen Betrachtung der Resultate des Verfassers für diejenigen Glieder einer isomor-

1) Diese Zeitschr., 1913, **52**, 433.

2) » » , 1905, **41**, 321; diese Mitteilung schließt auch die Resultate für die entsprechenden Doppelselenate ein.

3) Diese Zeitschrift, 1907, **44**, 113 und 1910, **48**, 190.

4) Zeitschr. f. phys. Chemie, 1896, **19**, 197.

phen Reihe vorgeschlagen, welche Elemente ein und derselben Familiengruppe der periodischen Tabelle (als vertauschbare Elemente) enthalten und deren Kristalleigenschaften Änderungen aufweisen, die im Verhältnis zu Atomgewicht und Atomordnungszahl stehen. Kalium, Rubidium und Cäsium sind offenbar solche Elemente; die rhombischen und monosymmetrischen Reihen $R_2{}^{S}_{Se}O_4$ und $R_2M\left({}^{S}_{Se}O_4\right)_2.6H_2O$ sind eutropisch, wenn man unter R nur Kalium, Rubidium oder Cäsium versteht. Die Ammonium- und Thalliumsalze gehören zwar der isomorphen Reihe, nicht aber dem mehr exklusiven eutropischen Teil derselben an.

Die Resultate dieser Untersuchung haben endlich auch den Hauy-Mitscherlichschen Streit entschieden; denn sie beweisen klar, daß jede Substanz, — ja sogar die am meisten ähnlichen Substanzen, die Glieder isomorpher Reihen — ausgestattet sind mit ihren eigenen, nur ihnen eigentümlichen Kristallformen und Eigenschaften. Sogar für die kubischen Kristalle, bei welchen die Winkel von der höheren Symmetrie selbst unvariabel bestimmt werden, trifft dies in Hinsicht auf die optischen und andere physikalischen Eigenschaften zu. Es ist ferner klar bewiesen worden, daß es nicht nur definitive und wirkliche Winkeldifferenzen zwischen den einander äußerst ähnlichen, nicht kubischen Substanzen gibt, sondern daß in den Fällen der wichtigen isomorphen, vom Verfasser untersuchten Reihen, selbst die kleinsten Winkeldifferenzen einem deutlichen Entwicklungsgesetz folgen, welches mit dem Atomgewicht und der Ordnungszahl der Elemente innig verbunden ist. Die maximale vom Verfasser beobachtete Winkelveränderung ist 2°28′; sie wurde für ein Winkelpaar von Kalium-Kupfer-Selenat und Cäsium-Kupfer-Selenat gefunden. Somit darf man den Ausdruck »Isomorphismus« oder »isomorph« nicht absolut wörtlich verstehen, sondern muß ihm eine Bedeutung zuschreiben, die eine derartige Ähnlichkeit erlaubt, wie sie durch wirkliche kleine Winkeldifferenzen charakterisiert wird, wobei die Symmetrie selbstverständlich dieselbe (unverändert) bleibt.

Verfasser glaubt das Hauysche Gesetz vollkommen bestätigt zu haben, nämlich, daß — mit Ausnahme der Fälle, wo die verhältnismäßig hohe Symmetrie Identität der Kristallwinkel verlangt (wie im kubischen System und den 90°, 45°, 60° und 30° Winkeln der tetragonalen und hexagonalen Systeme) — jede Substanz durch ihre eigene, spezielle kristalline Gestalt charakterisiert wird, und der Isomorphismus nur eine äußerst nahe Ähnlichkeit innerhalb der Grenzen der Symmetrieidentität darstellt.

Noch ein weiteres Resultat ist aus der Untersuchung abgeleitet worden, nämlich, daß in den Fällen von Gliedern isomorpher Reihen, bei welchen Strukturtypus und Symmetrie durchaus identisch sein müssen, ein besonders wichtiger Wert den Constanten für Molekularvolumen und topische Achsenverhältnisse zukommt; denn das Molekularvolumen ist ein relatives Maß

des Volumens der Einheitszelle des Raumgitters der Kristallstruktur, und die topischen Achsenverhältnisse sind die relativen Maße der Kanten dieser Zelle, die Distanzen zwischen den Knotenpunkten des Raumgitters längs der Kristallachsenrichtungen.

Diese Maße sind in Wahrheit relativ, nicht nur für die drei Zellenkanten derselben Substanz, sondern durchaus auch für die gesamten Zellenkanten der ganzen isomorphen Reihe. Diese Einheitszelle des Raumgitters ist der Wohnort der größeren Struktureinheit des Kristalles, welche gewöhnlich entweder das chemische Molekül ist, oder häufiger eine kleine Zahl von Molekeln, wie eins, zwei, drei, vier, in der Regel selten mehr. Die reguläre Repetition der repräsentativen Punkte von solchen größeren Struktureinheiten bildet das Raumgitter.

Der endgültige Beweis, daß dies absolut wahr ist, ist von der X-Strahlenanalyse im Allgemeinen und im Besonderen von derjenigen der rhombischen Sulfate der Kaliums, Rubidiums, Cäsiums und Ammoniums geliefert worden, die im Laboratorium von Sir William Bragg durch A. Ogg und F. L. Hopwood ausgeführt worden ist, denn die absoluten Messungen der Zellendimensionen mit Hilfe des X-Strahlenspektrometers zeigten genau die relativen Werte, welche vormals vom Verfasser veröffentlicht worden waren. Dieses zeigt deutlich folgende Tabelle, welche die vom Verfasser ermittelten topischen Achsenverhältnisse für die drei Kristallachsenrichtungen enthält und vergleichsweise die Braggschen (von Ogg und Hopwood bestimmten) absoluten Dimensionen der Zellenkanten (welche denselben drei Richtungen folgen) angibt. Man wird bemerken, daß die Übereinstimmung der relativen Werte mit den absoluten Werten eine außerordentlich vollkommene ist, in der Tat sind die zwei Wertreihen praktisch identisch, wenn man 10^{-7} cm nach der ersten Zahlenreihe schreibt. Die Tabelle gibt auch die vom Verfasser bestimmten Molekularvolumina und die durch X-Strahlen ermittelten absoluten Volumina der Einzelzellen. Die letzteren Werte zeigen genau dieselben Verhältnisse wie die ersten.

Salz	Molekularvolum	Topische Achsenverhältnisse (Tutton) ψ für $K_2SO_4 = 1$ $\chi : \psi : \omega$	Absolute Dimensionen der Raumgitterzelle (Ogg und Hopwood) Länge der Seiten der Einheitszelle a	b	c	Volum der Einheitszelle
			cm	cm	cm	cc
K_2SO_4	64,91	0,5727:1,0000:0,7418	$5,731 \times 10^{-8}$	$10,008 \times 10^{-8}$	$7,424 \times 10^{-8}$	$425,78 \times 10^{-24}$
Rb_2SO_4	73,34	0,5944:1,0387:0,7774	$5,949 \times 10^{-8}$	$10,394 \times 10^{-8}$	$7,780 \times 10^{-8}$	$481,14 \times 10^{-24}$
$(NH_4)_2SO_4$	74,04	0,5946:1,0552:0,7723	$5,951 \times 10^{-8}$	$10,560 \times 10^{-8}$	$7,729 \times 10^{-8}$	$485,71 \times 10^{-24}$
Cs_2SO_4	84,58	0,621[illegible]:1,0877:0,8191	$6,218 \times 10^{-8}$	$10,884 \times 10^{-8}$	$8,198 \times 10^{-8}$	$554,88 \times 10^{-24}$

Außerdem bestätigt diese röntgenometrische Arbeit deutlich die Isostruktur der analogen Ammonium- und Rubidiumsalze, welche schon auf Seite 70 erwähnt worden ist, und stellt fest, daß gar keine Möglichkeit existiert, das Ammoniumsalz etwa auf einer verschiedenen Scala abzubilden mit nur ähnlichen relativen Werten; denn die durch X-Strahlen angedeuteten absoluten Werte des Zellenvolumens und der Zellkanten von Rubidium- und Ammoniumsulfat sind beinahe genau dieselben, wie schon bei der Erwähnung der Pope-Barlowschen Valenz-Volum-Theorie erwähnt worden ist.

So kommt es, daß zur heutigen Zeit, in der der Verfasser die kristallographische Untersuchung dieser wichtigen isomorphen Reihe vollendet hat, eine volle und zufriedenstellende Erklärung der Resultate vorhanden ist, und zwar wird diese durch den großen Fortschritt unserer Kenntnis über die Natur und Struktur des chemischen Atomes ermöglicht. So ist es höchst zufriedenstellend, daß die glänzenden Arbeiten von Moseley, Sir J. J. Thomson, Bohr, Langmuir, Sir William Bragg und W. L. Bragg so vollkommen und vollständig mit derjenigen des Verfassers übereinstimmen, um ein weiteres, volleres und eingehenderes Verständnis der Natur der Kristalle zu liefern und demnach auch ein besseres Verständnis der festen Materie im Allgemeinen, von welcher die Kristalle der organisierte Ausdruck sind. Als die Untersuchung im Jahre 1890 begonnen wurde, konnte man ein so glückliches Resultat gar nicht erwarten oder kaum hoffen. Das Ende der Arbeit ist also im psychologisch glücklichsten Augenblick erreicht worden.

III. Kristallographische Beschreibung einiger Mineralien von der Eisenbläue bei Schönau im Wiesental (Baden).

Von

Adolf Maier, Lehramtspraktikant in Ettenheim (Baden).

(Mit 15 Textfiguren.)

Einleitung.

Im Sommer des Jahres 1917 wurde an einem südlichen Ausläufer des badischen Belchens unter dem Namen »Pfingstsegen« ein Bergwerk eröffnet zwecks Gewinnung von Flußspat aus einem kurz vorher neu entdeckten Gang. Die Grube liegt an einem Bergabhang, der auf Blatt Todtnau der topographischen Karte 1 : 25 000 mit »Eisenbläue« bezeichnet ist, unmittelbar neben der neuen, von Schönau im Wiesental über Aitern, Holzinshaus, Multen auf den Belchengipfel führenden Fahrstraße, zwischen Holzinshaus und dem Belchengasthaus in Untermulten, einige Hundert Meter südöstlich von der Stelle, wo die Straße nach scharfer Biegung den Aiterbach überschreitet. Leider wurde der mit nur bescheidenen Mitteln betriebene, öfters durch ungünstige Witterungsverhältnisse unterbrochene Bergbau im Herbst 1921 infolge ungenügender Rentabilität bis auf weiteres wieder eingestellt, nachdem er sich bis dahin in der Hauptsache auf Vorrichtungsarbeiten und Aufbereitung des dabei ausfallenden Flußspats beschränkt hatte. Dies ist um so bedauerlicher, als der Gang durch einige Zersetzungsprodukte von Bleiglanz interessant ist, die bisherigen Arbeiten aber nur wenig Material geliefert haben.

Der früher unbekannte Gang stellt mit einigen ähnlichen Gängen in dem benachbarten Wieden eine Verbindung zwischen zwei ehemals bedeutenden Erzrevieren her: dem Gangbezirk des Münstertals nördlich vom Belchen, wo Ad. Schmidt (Geologie des Münstertals im badischen Schwarzwald, II. Teil: Die Erzgänge, Heidelberg 1889) allein über 70 Erzgänge und 78 alte Grubenbaue bekannt sind, und dem Erzdistrikt des Wiesentals, in

dem die Mehrzahl der Erzgänge sich in der Gegend des alten Bergstädtchens Todtnau scharen (vgl. Blömecke: Die Gang- und Erzvorkommnisse des Schwarzwalds. Ztschr. f. prakt. Geol. 1894/95). Der erstere hat noch im 19. Jahrhundert auf dem in Mineralogenkreisen durch seine schönen Kalkspat- und Flußspatkristalle wohlbekannten Teufelsgrunder Gang ein vorübergehendes Wiederaufleben des Bergbaus erfahren, während der Bergbau des Wiesentals schon Ende des 14. Jahrhunderts seine Hauptblütezeit hinter sich hatte. Hier ist gegenwärtig eine Flußspatgrube in Betrieb, die am südöstlichen Ortsausgang von Aitern einen Gang abbaut, welcher außer Flußspat Baryt, Quarz, Bleiglanz, Zinkblende und Kupferkies führt.

Die geologischen Verhältnisse der näheren Umgebung der Eisenbläue sind im einzelnen noch nicht genau untersucht. Der Gang selbst setzt in jenem eigenartigen Gestein auf, das von A. Schmidt (l. c. I. Teil: Das Grundgebirge, Heidelberg 1886) als »Kristallgneis« bezeichnet wurde, nach heutiger Auffassung aber eine syenitische Randfazies des Blauengranits darstellt. Das gneisähnlich struierte Gestein weist makroskopisch fast ausschließlich mehr oder weniger deutlich parallel angeordneten Biotit, sowie kleine rötliche Körner und bis zu 2 cm große weiße Kristalle von Orthoklas auf und ist selbst im Stollen nur wenig zersetzt. Es bildet den Grundstock des Belchenmassivs, zieht von hier in breitem, das Gneisgebiet des Münstertals südlich begrenzenden Band westlich nach der Ramspacher Eck und wird seinerseits im Süden durch kulmische Tonschiefer abgeschnitten, die sich in einem mehrere Kilometer breiten Streifen in westöstlicher Richtung von Oberweiler bei Badenweiler über Heubronn, Schönau bis Lenzkirch erstrecken. Die Grenze zwischen Kulm und Blauengranit läuft unweit der Eisenbläue, zwischen Aitern und Holzinshaus, vorbei.

Der auf 80 m vorgetriebene Stollen der Grube »Pfingstsegen« verfolgt den Gang in seinem nordnordwestlich gerichteten Streichen. Dieselbe Richtung findet sich wieder an einigen Gängen des unteren Münstertals, während die große Mehrzahl der Münstertaler Gänge nordnordöstlich, einige nordöstlich streichen. Auch im Wiesental bei Todtnau herrschen, soweit sich das bestimmen ließ, die letzteren Richtungen vor; der vorhin erwähnte Gang bei Aitern streicht NO—SW. Das Fallen des Ganges ist steil, am Eingang des Stollens 80°—85° W, stellenweise fast saiger oder sogar nach der entgegengesetzten Seite gerichtet, jedoch nicht immer deutlich bestimmbar. Die schwankende Mächtigkeit beträgt im Mittel ca. 40 cm, steigt gelegentlich auf 1,20 m, sinkt aber andererseits auch auf Handbreite herab. Kurz vor Ort des Stollens biegt westlich ein zweifingerbreites Trum mit Flußspat und Quarz ab.

Auf der kleinen Halde des Bergwerks habe ich folgende Mineralien gesammelt:

1. Flußspat,	7. Eisenspat,	13. Malachit,
2. Schwerspat,	8. Cerussit,	14. Kupferlasur,
3. Quarz,	9. Anglesit,	15. Covellin,
4. Bleiglanz,	10. Pyromorphit,	16. Brauneisenerz,
5. Kupferkies,	11. Wulfenit,	17. Roteisenerz,
6. Pyrit,	12. ged. Schwefel,	

von denen nur Cerussit, Anglesit, Schwefel und Wulfenit kristallographisch bemerkenswert sind und hier ausführlicher beschrieben werden sollen. Die unter 8 bis 17 aufgezählten Mineralien sind als sekundäre, aus der Zersetzung der Erze hervorgegangene Bildungen ausschließlich auf die Hohlräume und Spalten der Gangmasse beschränkt und, da ihre Muttersubstanzen selbst nur in geringer Menge vorkommen, nirgends in größeren Partien angereichert. Nur in bleiglanzreicheren Teilen des Ganges sind Cerussit, Anglesit und Pyromorphit verhältnismäßig häufig, während ged. Schwefel und Wulfenit selbst hier nur sehr spärlich vorkommen. Das Grünbleierz bildet sehr kleine bis 1 mm lange, durch Vorwalten einer steilen Pyramide spießige Kriställchen, deren Farbe zwischen dunkelgrasgrün, gelbgrün und bräunlichgrün wechselt, sowie dünne Häute und 1—3 mm dicke Krusten von ebenfalls wechselnder Farbe. Die Kristalle liegen bald vereinzelt wie hingeschneit auf Flußspat, Quarz oder Baryt, bald sind sie zu strahligen Büscheln vereinigt, bald bilden sie, zu Tausenden zusammengedrängt mehr oder weniger dicht geschlossene Rasen in den Drusenräumen. Malachit und Kupferlasur sind selten und nur in Gestalt von Anflügen und erdigen Überzügen, ersterer auch in Form kleiner Halbkügelchen vorhanden. Covellin, ebenfalls sehr spärlich, tritt als tiefdunkelblaue Verwitterungsrinde auf zerfressenem Kupferkies auf, während Roteisenerz und Limonit als Anflüge, dünne Häute und erdige Ausfüllungen kleiner Hohlräume recht verbreitet sind, Brauneisenerz dagegen seltener auch als Glaskopf dünne Krusten und zierliche Stalaktiten bildet.

Die bald massig, bald mehr oder weniger deutlich lagenförmig struierte Gangmasse setzt sich in der Hauptmasse aus Flußspat, Schwerspat und Quarz zusammen, unter denen wiederum Flußspat, das älteste der drei Mineralien, weit überwiegt. Er tritt hauptsächlich in großspätigen derben Massen, die entweder farblos oder bläulichgrün, seltener schwach blau, rötlich oder violett gefärbt sind, sowie in grobkörnigen bis zuckerkörnigen Aggregaten auf. Wo er lagenweise mit Baryt und Quarz wechselt, besitzt er oft eine feinkörnig-sandige oder fast dichte Beschaffenheit und umschließt dann meist größere und kleinere Bruchstücke von Flußspatkristallen, Erscheinungen, die auf spätere Gangbewegungen hinweisen. In Drusenräumen auskristallisiert, bildet er fast stets scharfkantige Würfel von den kleinsten Dimensionen bis Zentimetergröße; als große Seltenheit fand ich kleine Würfel, deren

Kanten und Ecken durch einen Pyramidenwürfel bzw. Achtundvierzigflächner gerundet sind. Das nächst häufigere und jüngere der drei Hauptmineralien, der Schwerspat, setzt da, wo er grobspätig oder kleinblumenblättrig ausgebildet ist, scharf am Flußspat ab; in körnigen Flußspat-Baryt-Gemengen ist dieser Altersunterschied kaum zu erkennen. Eine typische Erscheinung stellt der Schwerspat in Drusenräumen körniger Gangpartien in Gestalt zierlicher Halbkugeln aus hahnenkammförmig gruppierten Täfelchen. Diese kleinen, kaum 3 mm im Durchmesser erreichenden Rosetten sind entweder rein weiß, wenn die Einzelindividuen undeutlich begrenzt sind, oder sie endigen in farblosen, dicken, ebenflächig begrenzten Täfelchen von rautenförmigem Umriß. An einem derselben wurde durch Messung mit dem Reflexionsgoniometer die Kombination (001), (110), (320), (210), (111)[1] festgestellt. Der rautenförmige Umriß wird durch (110) bedingt, dessen stumpfe Kante durch die beiden andern Prismen zugeschärft wird; die Grundpyramide bildet äußerst schmale Abstumpfungen der Kanten (001) : (110). Zuweilen sitzen diese kleinen Barytgruppen auf Quarzkristallen auf; da die Hauptmasse des Schwerspats entschieden älter ist als der sie und den Flußspat überkleidende Quarz, gehören sie wohl einer jüngeren Generation an. Quarz tritt gewöhnlich in Kristallen von der auf Erzgängen üblichen Form: $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$ bzw. $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$, $(10\bar{1}0)$ auf, seltener in körnigen oder hornsteinartig dichten Massen, und durchzieht zuweilen in Schnüren die übrige Gangmasse. Bleiglanz, das wichtigste Erz, ist selten in Drusen auskristallisiert und zeigt dann stets nur die Kombination (100), (111), wie die häufigeren eingesprengten Kristalle; im übrigen bildet er kleine Putzen oder ist in kleinen Flitterchen mehr oder weniger gleichmäßig in der Gangmasse verteilt. Er ist in der Regel an Flußspat oder an die Grenze von Flußspat und Schwerspat gebunden, ähnlich dem in kleinen Körnern oder Putzen auftretenden Kupferkies, der jedoch auch öfter als der erstere ganz in Baryt eingeschlossen ist. Pyrit findet sich in feiner Verteilung oder kleinen Kriställchen hauptsächlich im Nebengestein, Eisenspat als Seltenheit in Gestalt sattelförmig gekrümmter, gelbbrauner Rhomboeder in Lücken zwischen kleinen Baryttafeln.

Die Mineralführung des Ganges an der Eisenbläue stimmt im wesentlichen überein mit den meisten Gängen des südlichen Schwarzwaldes, insbesondere des Wiesentals, mit denen er der barytischen Bleiformation zuzurechnen ist; er erinnert mit seinen Cerussit- und Anglesitkristallen an einen der wichtigsten und interessantesten Vertreter dieser Formation im Schwarzwald: die Erzlagerstätte der benachbarten alten Grube »Hausbaden« bei Badenweiler. Die von Th. Liweh in dieser Zeitschrift Bd. IX, 1884, Seite 498 gegebene Beschreibung (»Anglesit, Cerussit und Linarit von der

---

1) (001) = beste Spaltfläche, (110) = Spaltungsprisma.

Grube ‚Hausbaden' bei Badenweiler«) der dortigen Bleimineralien möge bei der folgenden Einzelbeschreibung zum Vergleich herangezogen sein. (Daselbst auch weitere Literatur über jene Lagerstätte.)

I. Cerussit.

Die Cerussitkristalle von der Eisenbläue sitzen in Höhlungen zerfressenen Bleiglanzes, häufiger jedoch in Drusenräumen bald auf Quarz, bald auf Flußspat oder Schwerspat, ohne daß hierin eine Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck kommt. Die meist nur 1—3 mm großen Kristalle sind entweder vollkommen farblos und wasserklar durchsichtig, oder trüb weiß bis buttergelb und durchscheinend bis fast undurchsichtig. Größere Kristalle sind selten und in der Regel schlecht ausgebildet. Der Habitus der Kristalle ist überaus wechselnd, so daß oft in einer Druse Exemplare von verschiedenartiger Ausbildungsweise nahe beisammen sitzen. Es lassen sich leicht mehrere Typen unterscheiden, die durch Übergänge miteinander verbunden sind.

In der folgenden Beschreibung wird der Flächenbezeichnung das von E. Artini[1]) für die Cerussitkristalle von Monteponi und Montevecchio berechnete Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0{,}610128:1:0{,}722929$$

zugrunde gelegt und das Ergebnis meiner Messungen mit seiner Winkeltabelle verglichen.

Typus 1. Darunter fasse ich hier die **nach der c-Achse säuligen** Kristalle zusammen. Sie gehören zu den häufigsten Formen unseres Ganges, sitzen bald vereinzelt, bald in größerer Zahl beisammen in Drusenräumen, besonders in den Lücken zwischen den ebenflächigen Lagen von Flußspat, Baryt und Quarz, sind aber in der Regel schlecht ausgebildet und für kristallographische Messungen wenig geeignet. Oft sind sie nadlig, zuweilen haardünn, dann zeigen sie ausgeprägten Seidenglanz, der auch an kürzeren und dickeren Kristallen noch deutlich ist. An einem etwa 4 mm langen, 1 mm dicken, nadligen Kristall konnte ich die Flächen

$$b(010),\ a(100),\ m(110),\ r(130)$$

durch Messung nachweisen. Der Seidenglanz ist zurückzuführen auf eine feine, dichte Vertikalstreifung des Makropinakoids, eine weniger gleichmäßige und gröbere Streifung auf b in derselben Richtung, sowie auf feine Kerben, die teils durch alternierendes Flächenwachstum, teils durch Zwillingsbildung hervorgerufen wird: der Kristall stellt einen Penetrationsdrilling nach (110) dar. Zwillingsbildung scheint den meisten Kristallen dieser Art eigen zu

---

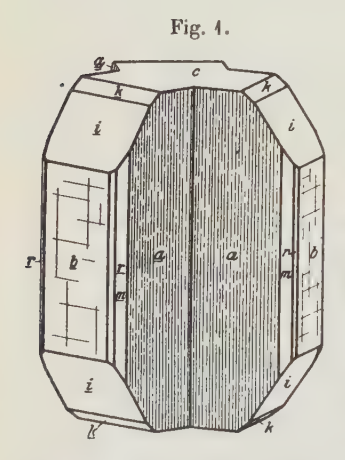
1) E. Artini: Kristallographische Untersuchung des Cerussits von Sardinien. Auszug aus: Mem. d. R. Accad. d. Lincei, Cl. d. sc. fis., mat. e. nat. 1888, 5, 604, in dieser Zeitschrift XIX, 1891, 314.

sein; an dickeren Exemplaren erkennt man die einspringenden Winkel oft schon mit bloßem Auge oder mit der Lupe, ebenso manchmal eine zweite, der *a*-Achse parallel laufende Streifung auf *b* (010). Meist sind diese Kristalle mit beiden Enden aufgewachsen; wenn das eine Ende frei ist, tritt häufig die Basis als Endbegrenzung auf, zu der manchmal noch eine Pyramide und einige Brachydomen hinzutreten.

Wenn bei diesen nach der Vertikalachse gestreckten Kristallen das eine der beiden Pinakoide etwas breiter entwickelt ist, dann bilden sie einen Übergang zu den beiden folgenden Typen.

Typus 2: taflig nach dem Makropinakoid. Dieser ist nur durch einen $1\frac{1}{2}$ mm langen, nach der Vertikalachse gestreckten, in der Fig. 1 dargestellten Berührungsdrilling nach (110) vertreten.

Fig. 1.



Er besitzt die Kombination:

a (100), *b* (010), *i* (021), *c* (001), *k* (011),
m (110), *r* (130).

Das vorwaltende Makropinakoid ist fein und gleichmäßig gestreift. Nächst ihm ist das wenig und gröber gestreifte Brachypinakoid am stärksten entwickelt, die glatte, stark glänzende Basis und das Brachydoma *i* sind nahezu gleich groß, *k* (011) und die Prismen *m* (110) und *r* (130) treten nur mit schmalen Flächen auf. Diese Ausbildungsweise ist am Cerussit nicht gerade häufig; Liweh bildet (l. c. Fig. 15, Tafel XV) einen nach *a* (100) dicktafeligen Kristall von Badenweiler ab, der jedoch von dem hier beschriebenen durch das Vorwalten von *i* (021) in der Brachydomenzone verschieden ist.

Typus 3 umfaßt die **nach dem Brachypinakoid tafligen Kristalle.** Die bald sehr dünnen, bald dickeren Tafeln haben selten einen isometrischen Umriß, sondern sind meist in der Richtung der *c*- oder *a*-Achse mehr oder weniger verlängert.

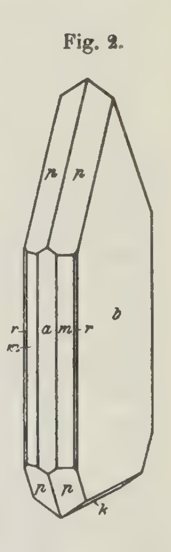
In der Fig. 2 ist ein hierhergehörendes zierliches Kriställchen von der Kombination

b (010), *m* (110), *p* (111), *k* (011), *a* (100), *r* (130)

abgebildet. Es besitzt eine merkwürdig hemimorphe Ausbildung, die dadurch bedingt wird, daß auf der einen Seite die Grundpyramide *p* durch das Brachydoma *k* (011) abgeschnitten ist, während sie am entgegengesetzten Pol in eine Spitze ausläuft. Es bildete mit zwei während der Messung leider abgebrochenen Individuen einen außerordentlich scharf begrenzten Drilling, der mit dem oberen Pol der *c*-Achse leicht aufgewachsen war und

mit dem andern Ende frei in den Drusenraum hineinragte. *a* (100) trägt die charakteristische Vertikalstreifung wie am vorhergehenden Kristall, *b* ist ebenfalls, jedoch spärlicher, in derselben Richtung gestreift, beide spiegeln aber trotzdem gut wie *m* und *p*, während *k*(011) bei der Messung schlechte Reflexe gab. *r* (130) tritt nur als schmale Abstumpfung der Kanten (010):(110) auf.

Fig. 2.



An einem anderen, ebenfalls in der Richtung der *c*-Achse verlängerten, jedoch dickeren Kristall, einem Berührungszwilling nach (110) wurden folgende Formen beobachtet:

b (010), *m* (110), *c* (001), *p* (111), *y* (102), *r* (130),
i (021), *v* (031), *x* (041)

Er unterscheidet sich von dem vorhergehenden hauptsächlich durch das Fehlen von *a* (100) und das Auftreten des Makrodomas *y* und der Basis, die mit der Grundpyramide *p* nahezu im Gleichgewicht ausgebildet sind, während die Brachydomen und das Prisma *r* nur schmal auftreten.

Einen fast regelmäßig achteckigen Umriß besitzt dagegen das eine Täfelchen eines durch die Flächen

b (010), *p* (111), *a* (100), *m* (110), *r* (130), *i* (021), *k* (011), *x* (012)

scharf begrenzten Berührungszwillings (nach dem gewöhnlichen Gesetz) dadurch, daß die schmalen Domen und Prismen fast gleich lang entwickelt sind wie die Flächen der Grundpyramide; das zweite Individuum zeigt die Domen stark verkürzt, die übrigen Flächen in der gleichen Entwicklung. Ein gleich ausgebildeter zierlicher Zwilling saß nahe dabei in derselben Druse.

Durch größeren Flächenreichtum in der Brachydomenzone ist ein Kristall von der Kombination

b (010), *a* (100), *n* (051), *i* (021), *c* (001), *p* (111), *y* (102), *x* (041), *v* (031)
k (011), *m* (110), *r* (130), *W* (029), *C* (072)

gegenüber den vorhergehenden ausgezeichnet. Die Brachydomen sind sehr unregelmäßig verteilt und ungleich entwickelt, (051) und (021) am breitesten. Sie bilden zum Teil durch alternierendes Wachstum mehr oder weniger breite Rinnen. Bemerkenswert ist das Auftreten zweier sehr schmaler Flächen in dieser Zone, deren Winkel mit (010) zu den Symbolen (042) und (029) führten. Da diese Formen am Cerussit noch nicht beobachtet wurden, die genannten Flächen jedoch nur einmal auftreten und nur sehr schwache und verschwommene Bilder geben, müssen sie als unsicher betrachtet werden.

Die bisher beschriebenen Kristalle des dritten Typus sind zum Teil sehr ähnlich den von Liweh auf Tafel XIV Fig. 12 und Tafel XV Fig. 14 dargestellten Kristallen von Badenweiler. Ein ganz anderes Aussehen bekommen die tafligen Kristalle, wenn die Flächen *a* (100), *m* (110) und *r* (130) durch die Grundpyramide zurückgedrängt werden, wie es eine Gruppe von vier kleinen Kristallen zeigt, die so miteinander verwachsen sind, daß zwei derselben parallel gestellt sind und die beiden anderen zu diesen in Zwillingsstellung nach (110) stehen. Sie lassen die Kombination
b (010), *p* (111), *i* (021), *a* (100), *m* (110), *r* (130), *S* (032), *Ψ* (053), *Φ* (074) erkennen. Zu diesen Flächen tritt an jedem der vier Individuen ein großes Makrodoma, das jedoch stark gerundet ist und eine unregelmäßig hügelige Oberfläche besitzt, so daß sein Zeichen nicht bestimmt werden konnte. *a* und die Prismen sind nur klein, das Brachydoma *i* (021) tritt an einem Individuum mit trapezförmigen Flächen auf; es trägt einen Streifen, dessen Symbol sich annähernd zu (032) berechnet. Auch die beiden andern Brachydomen treten nur in Form schmaler Streifen (auf *b*) auf. Von diesen sehr schmalen Flächen kommt *Φ* (074) an einem andern Kristall in derselben Weise wieder vor, *Ψ* (053) und *S* (032) geben sehr schwache Reflexe, so daß sie keine genaue Messung gestatten und als unsicher angesehen werden müssen. Die Formen (074) und (053) waren neu. (Vgl. mit diesen Kristallen auch die Fig. 7 und das im Text hierüber Gesagte.)

Im Anschluß hieran sei noch ein Kristall erwähnt, der höchst unregelmäßig ausgebildet ist. Er zeigt das Brachypinakoid nur auf einer Seite groß, während er, von der entgegengesetzten Seite gesehen, den Eindruck eines aus zwei verschiedenartig entwickelten Individuen zusammengesetzten Kristalls macht: das Brachypinakoid ist hier zur Hälfte ersetzt durch eine lange Reihe von teilweise alternierenden Brachydomen, unter denen *i* (021) und *n* (051) vorwalten. Bemerkenswert ist der Kristall besonders durch das Vorkommen von *u* (071) und *t* (061) mit je einer schmalen Fläche, da diese am Cerussit von der Eisenbläue sonst nirgends beobachtet wurden. Er besitzt die Kombination:

b (010), *p* (111), *m* (110), *a* (100), *r* (130), *n* (051), *v* (031), *i* (021), *k* (011),
x (012), *y* (102), *t* (061), *u* (071).

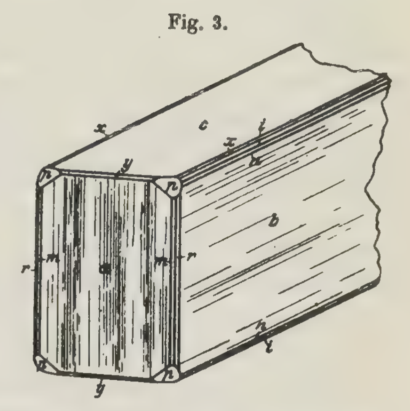
Verlängert nach der *a*-Achse sind die Kristalle eines **vierten Typus.** Hierher gehören die meisten der gut ausgebildeten Kristalle. Folgende Kombinationen wurden durch Messung festgestellt:

I. (010), (001), (100), (111), (102), (110), (130), (021), (051), (012).
II. (010), (001), (100), (012), (011), (021), (130), (110), (111), (102).
III. (010), (021), (100), (111), (011), (031), (130), (110).
IV. (021), (010), (110), (041), (031).
V. (021), (010), (100), (031), (110), (130).

Die Kristalle dieses Typus treten in verschiedenen Modifikationen auf, je nachdem in der Brachydomenzone die Basis und das Brachypinakoid vorwalten, oder die Basis allein oder beide durch Domen zurückgedrängt werden.

Der durch beistehende Fig. 3 wiedergegebene Kristall I ist durch das Vorherrschen der drei Endflächen *a* (100), *b* (010) und *c* (001) charakterisiert. Sowohl die Prismen *m* (110) und *r* (130), als auch die Brachydomen *i*(021), *n*(051), *x*(012) und das Makrodoma *y* (102) bilden nur schmale Zuschärfungen bzw. Abstumpfungen der Kanten, die Pyramide *p* (111) dreieckige Abstumpfungen der Ecken des von *a*, *b* und *c* begrenzten Quaders. Ähnlich ist der zweite Kristall ausgebildet, jedoch mehr linealförmig, indem *b* gegenüber den beiden anderen Endflächen vorwaltet.

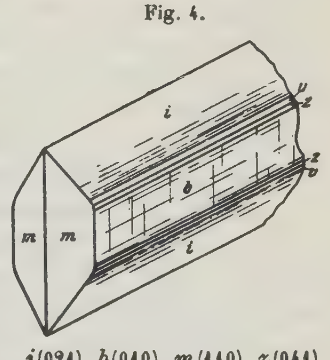
Fig. 3.



b(010), *c*(001), *a*(100), *p*(111), *y*(102), *m*(110), *r*(130), *i*(021), *n*(051), *x*(012).

Im Gegensatz zu diesen sind die Kristalle III bis V durch das Fehlen der Basis und Vorwalten des Brachydomas *i*(021) neben *b* gekennzeichnet. Bei III wird die vordere Begrenzung durch das Makropinakoid und die Grundpyramide, bei V durch das Makropinakoid allein gebildet; die Prismen und die übrigen Brachydomen sind hier nur schmal entwickelt. Dagegen tritt an dem durch Fig. 4 wiedergegebenen Kristall IV als vorderer Abschluß das Grundprisma allein auf; *i* (021) und *b* (010) sind nahezu im Gleichgewicht und lassen die Domen *v* (031) und *z* (041) nur schmal aufkommen.

Fig. 4.



i(021), *b*(010), *m*(110), *z*(041), *v*(031).

Die hier beschriebenen Kristalle des Typus 1 sind, mit einer Ausnahme mit einem Ende der *a*-Achse aufgewachsen; an allen fehlt jede Andeutung einer Zwillingsbildung, die bei den übrigen Typen fast stets vorhanden ist. Die Flächen *a* und *b* sind an der gewöhnlichen Streifung leicht kenntlich, auch *i* (021) ist immer in seiner Längsrichtung gestreift, wobei sich die Streifung gern an die Nähe der Kanten mit *b* hält.

Einige der zuletzt genannten Kristalle sind auf den ersten Blick leicht mit manchen Anglesitkristallen zu verwechseln. Stets konnte dann zur Unterscheidung die von Liweh (l. c. S. 14) erwähnte, von Fischer an-

gegebene Methode mit gutem Erfolg benutzt werden. Sie besteht in einer Färbung der Kristalle mit verdünntem Schwefelammonium, wobei die beiden Bleisalze etwas verschieden reagieren. Ich beobachtete jedoch stets an den meist farblosen Kristallen von der Eisenbläue ein von der Liwehschen Beschreibung etwas abweichendes Verhalten: bei Verwendung von konzentriertem Schwefelammonium wird Anglesit sofort eisenschwarz bis stahlgrau (dem Eisenglanz ähnlich), stark metallisch glänzend und fast undurchsichtig; Cerussit dagegen erhält eine hellbleigraue, ins Zinnweiße gehende Farbe, ebenfalls starken Metallglanz und bleibt dabei deutlich gelbbraun durchscheinend. Nach längerer Einwirkung wird der Glanz des Cerussits noch stärker metallisch, während sich seine Farbe kaum mehr verändert; der Anglesit bleibt dabei wie zuvor. Wird das Reagens mit Ammoniumhydroxyd auf etwa dreifaches Volumen verdünnt, dann färbt sich Anglesit nach wenigen Sekunden bleigrau, wird stark metallglänzend und etwas durchscheinend, während das Weißbleierz nach 10 Sekunden ganz die Farbe und den charakteristischen halb metallischen, halb diamantartigen Glanz heller Honigblende annimmt. Bei geringerer Verdünnung ist der Unterschied weniger deutlich.

Die Farbreaktion mit Schwefelammonium gibt zugleich ein einfaches Mittel an die Hand, farblose Cerussit- und Anglesitkristalle in farblosen Drusen von Flußspat, Baryt und Quarz, wo sie leicht der Beobachtung entgehen würden, festzustellen und deutlich sichtbar zu machen.

Typus 5: Pyramidale Kristalle (»Quarztypus«).

Nicht selten nehmen die Cerussitkristalle von der Eisenbläue durch nahezu isometrische Entwicklung von *i* (021) und *p* (111) einen hexagonal bipyramidalen Habitus an. Die Kristalle machen dann, besonders bei geringer Größe ganz den Eindruck von Quarzkristallen, der noch erhöht wird, wenn das Grundprisma und das Brachypinakoid mit breiteren Flächen hinzutreten. Bei näherem Zusehen unterscheidet sie allerdings der stärkere Glanz, die milchige oder gelblichweiße Färbung und eine fast stets vorhandene, der *a*-Achse parallellaufende Streifung auf (021), die zu der glatten Beschaffenheit der Grundpyramide in deutlichem Gegensatz steht, sowie das Hinzutreten weiterer Flächen meist unschwer von den Quarzkristallen der Unterlage.

Fig. 5.

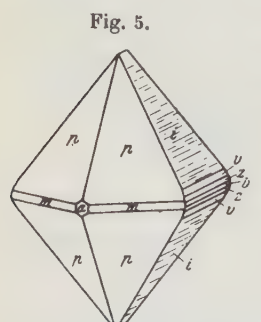


Fig. 5 stellt einen derartigen Kristall idealisiert dar. Er besitzt die Kombination

p (111), *i* (021), *m* (110), *a* (100), *b* (010), *z* (041), *v* (031),

ist nur mit der oberen Hälfte ausgebildet und dadurch etwas verzerrt, daß aus einer Pyramidenfläche ein Stück vorspringt, das unregelmäßig begrenzt ist. Abgesehen von dieser Unregelmäßigkeit

kommt der pyramidale Charakter der Kombination deutlich zum Ausdruck. Die Mittelkante von *i* (021) ist durch die schmalen Flächen *v*, *z* und *b* gerundet, die der Grundpyramide *p* durch das Prisma *m* abgestumpft; *a* (100) ist nur als kleine Fazette vorhanden.

Ein zweiter hierhergehörender Kristall von der Kombination

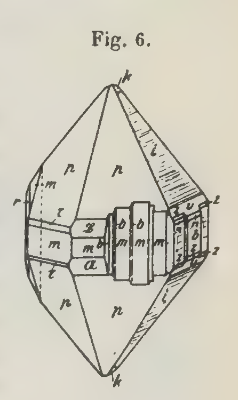
p (111), *i* (021), *v* (031), *b* (010), *k* (011), *z* (041), *m* (110), *a* (100)

stellt einen Penetrationszwilling nach (110) dar. Bei diesem Gesetz fällt *i* (021) des einen Individuums beinahe zusammen mit *p* (111) des andern; da aber an diesem Kristall außer *i* in der Brachydomenzone noch andere Flächen auftreten, von denen *v* (031) ziemlich breit ist, während *p* vollkommen glatt ist, trennt die Zwillingsnaht zwei deutlich verschiedene Felder voneinander.

Ein interessantes, 2 mm hohes, scharf begrenztes und fast ringsum ausgebildetes Kriställchen ist in Fig. 6 abgebildet. Es besitzt die Kombination:

p(111), *i*(021), *b*(010), *m*(110), *a*(100), *r*(130), 𝔅(995), 𝔄 (443), *τ* (221), *v* (031), *z* (041), *n* (051), *k* (011)

Fig. 6.



und gleicht in seinem Habitus einem kurzen hexagonalen Prisma mit aufgesetzter Bipyramide, deren Kanten mit dem Prisma abgestumpft sind. Diese Abstumpfung geschieht in der durch die Streifung auf *i* (021) und *b* (010) charakterisierten Brachydomenzone durch die schmalen Flächen *v* (031), *z* (041) und *n* (051); in den beiden Zonen der Pyramiden der Grundreihe durch verschiedene Flächen. In den beiden linken Oktanten treten zwei sehr schmale Flächen auf, von denen nur eine ein sehr schwaches und verschwommenes, die andere überhaupt kein Bild gibt; die rohe Messung führt annähernd zu dem Symbol *τ* (221). In der rechts benachbarten Zone sind zwei breitere Pyramidenflächen vorhanden; auch sie geben nur schlechte Reflexe. Trtozdem ergibt die Messung ein Resultat, das mit der Berechnung gut übereinstimmt, wenn für die obere das Zeichen (995), für die untere das Symbol (443) angenommen wird. Das Auftreten dieser drei Pyramiden ist um so auffallender, als dies der einzige Cerussitkristall von der Eisenbläue ist, an dem außer *p* (111) weitere Pyramiden vorkommen. Die beiden Formen 𝔅 (995) und 𝔄 (443) sind neu. In dem vorderen rechten Quadranten tritt *m* (110) zum Teil in treppenförmigen Wechsel mit *b* (010), der sich auch auf das Brachypinakoid erstreckt. Links in der Figur tritt ein tief einspringender Winkel auf, gebildet von $1\bar{1}0$ und $0\bar{1}0$. Die Spitzen der pseudohexagonalen Bipyramide werden durch die sehr kleinen Flächen von *k* (011) abgeschnitten. Auf der in der Figur nicht sichtbaren Seite sitzt

dem Hauptindividuum ein kleineres in Zwillingsstellung derart auf, daß zwei seiner Grundpyramidenflächen mit den entsprechenden des Hauptkristalls vollständig zusammenfallen; es springt nur sehr wenig vor, so daß die Zwillingsverwachsung mit bloßem Auge nur an zwei ziemlich gleichbreiten Flächen [*a* (100) und *r* (130)] erkannt werden kann, die an dem scheinbar hexagonalen Kristall als Prisma II. Art erscheinen.

Cerussitkristalle von hexagonalem Habitus sind auch in Badenweiler nicht selten: der von Liweh l. c. Tafel XV Fig. 22 abgebildete Kristall ist unserer Fig. 5 sehr ähnlich.

Zum Schluß mag noch ein merkwürdiger Kristall Erwähnung finden, der infolge starker Verzerrung keinem der hier beschriebenen Typen zugerechnet werden kann. Er besitzt die Kombination:

b (010), *i* (021), *m* (110), *r* (130), *p* (111), *a* (100), *z* (041), *v* (031), *k* (011), *R* (052), *Φ* (074), 𝔅 (073)

und ist in Fig. 7 dargestellt. Der Kristall ist sehr unsymmetrisch entwickelt, indem auf der einen (in der Figur nicht sichtbaren) Seite das Brachypinakoid stark entwickelt ist, während dieses auf der gegenüberliegenden Seite durch das vorwaltende Brachydoma *i* (021) stark verschmälert wird. Er macht, von dieser Seite gesehen, den Eindruck eines nach der *a*-Achse kurzsäuligen, also zum Typus 4 gehörenden Kristalls und ist nach vorn durch das große Prisma *m* (110) abgeschlossen, auf dem *a* (110) und *r* (130) als Streifen auftreten. Auf der vorderen Kante des Grundprismas sitzen übereinander zwei kleinere Kriställchen in Parallelstellung zum Hauptkristall; sie sind taflig ausgebildet nach *b* (010) und gleichen mit der großen Grundpyramide *p* und den kurzen Flächen der Prismenzone aufs Haar dem in Naumann, Mineralogie 1868, 258, Fig. 3 dargestellten Kristall von Mies in Böhmen (vgl. Goldschmidts Atlas der Kristallformen II, Tafel 159, Fig. 135), entsprechen also unserem Typus 3. In der Brachydomenzone des Hauptindividuums treten außer *i* (021) und *b* (010) noch folgende Flächen auf: im rechten oberen Quadranten *k* (011) oben, klein, 𝔅 (073), *R* (052), *v* (031), *z* (041), die von *i* und *b* gebildeten Kanten abrundend; im rechten unteren Quadranten *z*, *v* und *k* mit schmalen Flächen; links unten *k* (011), *Φ* (074) sehr schmal, und *i*, *v*, *z* etwas breiter. Das Brachydoma (074) tritt hier zum zweiten Mal auf, kann also als ziemlich sicher gelten, obwohl es ein schwaches und verschwommenes Bild gibt wie *R* (052) und 𝔅 (073). (074) und (073) sind neue Formen,

Fig. 7.

doch mag letzteres, da es nur einmal beobachtet wurde, als fraglich bezeichnet werden.

Zusammenfassung: Am Cerussit von der Eisenbläue sind von mir bisher folgende Einzelformen festgestellt worden:

Pinakoide:	$a = 100$	Makrodomen:	$y = 102$
	$b = 010$		$\mathfrak{Y} = ?$ [1]
	$c = 001$		
Prismen:	$m = 110$	Pyramiden:	$p = 111$
	$r = 130$		$\tau = 221$
			$\mathfrak{B} = 995$
			$\mathfrak{A} = 443$
Brachydomen:	$u = 071$	Brachydomen:	$i = 021$
	$t = 061$		$\Phi = 074$
	$n = 051$		$\Psi = 053$
	$z = 041$		$\Sigma = 085$
	$C = 072$		$S = 032$
	$v = 031$		$k = 011$
	$R = 052$		$x = 012$
	$\mathfrak{B} = 073$		$\mathfrak{W} = 029$

Von diesen 27 Formen treten nur 13 häufiger auf; die Mittelwerte der zu ihrer Identifizierung gemessenen Winkel sind in folgender Tabelle zusammengestellt mit den von Artini berechneten Werten:

	Gemessen:	Berechnet:		Gemessen:	Berechnet:
110 : 010 =	58° 36½′	58° 36′ 41″	011 : 001 =	35° 55¼′	35° 51′ 51″
110 : 100 =	31 22¾	31 23 19	012 : 010 =	70 6¾	70 7 37
130 : 010 =	28 31¼	28 38 37	012 : 001 =	19 52¾	19 52 23
130 : 110 =	29 59	29 57 44	111 : $1\bar{1}1$ =	50 0	49 59 46
102 : 100 =	59 17	59 21 21	111 : 010 =	64 59½	65 0 7
051 : 010 =	15 32	15 27 51	111 : 110 =	35 44½	35 46 16
041 : 010 =	19 6	19 4 34	111 : 001 =	54 9	54 13 44
031 : 010 =	24 46¼	24 45 14	111 : 100 =	46 10	46 9 44
021 : 010 =	34 38½	34 40 8	111 : 011 =	43 49¾	43 50 16
011 : 010 =	54 6	54 8 9	111 : 021 =	47 10⅔	47 9 4

Von den übrigen oben aufgezählten Formen kommt nur (074) zweimal vor, alle übrigen nur einmal und, mit Ausnahme des gerundeten Makrodomas, nur mit je einer Fläche; diese sind außerdem meistens sehr schmal, geben deshalb nur schwache und verschwommene Bilder, die oft nur eine angenäherte oder gar rohe Messung zulassen. Nur Σ (085) tritt an einem hier nicht beschriebenen stark verzerrten Kristall mit einer breiteren Fläche

1) Symbol infolge Rundung der Flächen nicht bestimmbar.

auf, die trotz starker Streifung eine gute Messung erlaubt. Die Formen: 𝔙 (073), Φ (074), Ψ (053), Σ (085), 𝔚 (029), 𝔄 (443), 𝔅 (995) sind in Goldschmidts Atlas der Kristallformen nicht aufgezählt, also neu, aus den ebengenannten Gründen zum Teil jedoch unsicher. Folgende Winkelmessungen dienten zur Berechnung der selten auftretenden Flächen:

	Gemessen:	Berechnet:		Gemessen:	Berechnet:
071 : 010 =	11°29′	11°10′ 41″ *M*[1])	085 : 001 =	49° 4¼′	49° 9′ 21″ *M*
061 : 010 =	12 49½	12 58 54 »	032 : 012 =	42 43	42 40 53
072 : 010 =	21 18½	21 33 8 »	029 : 001 =	9 11	9 7 36
052 : 010 =	28 45	28 57 21	221 : 110 =	ca. 20½°	19 48 36
073 : 010 =	30 55	30 39 30	995 : 110 =	21°45⅔′	21 48 48
074 : 010 =	38 22	38 19 23	443 : 110 =	28 14	28 23 4
053 : 010 =	ca. 39½°	39 41 33			

Auch nach Abzug der selten auftretenden Flächen ist die Brachydomenzone von allen am reichlichsten vertreten; gewöhnlich ist es *i* (021), wenn eines der Domen vorwaltet, selten (011). Ein merkwürdiges Gesetz kommt darin zum Ausdruck, daß alle häufigeren Flächen dieser Zone ganzzahlige Achsenschnittverhältnisse besitzen, und die Flächen mit gebrochenen Parametern, mit Ausnahme von Σ (085) nur in Gestalt schmaler Streifen auftreten. Sehr auffallend ist die Armut an Makrodomen und Pyramiden: nur an einem Kristall tritt ein (gerundetes) Makrodoma auf, das sonst nirgends vorkommt, und nur einmal sind außer *p* (111) weitere Pyramiden vorhanden. In dieser Beziehung unterscheiden sich die Cerussitkristalle von der Eisenbläue sehr unvorteilhaft von denen der Grube Hausbaden, an welchen von verschiedenen Autoren allein 12 Pyramiden festgestellt worden sind (cf. Liweh l. c.). Die Einförmigkeit, die in der Armut an Flächen außerhalb der Brachydomenzone der im Vorhergehenden beschriebenen Kristalle liegt, wird nur zum Teil aufgehoben durch den großen Wechsel im Habitus der Kristalle.

Der Gesamteindruck der Cerussitkristalle von der Eisenbläue wird durch mancherlei Unregelmäßigkeiten in der Ausbildung einzelner Flächen oder ganzer Zonen oft sehr beeinträchtigt. Ideal ausgebildete Kristalle sind selten, mehr oder weniger starke Verzerrungen häufig. Sehr oft treten infolge Wiederholung der Flächen einer Zone feine Kerben, breite Rinnen oder tief einspringende Winkel auf, oder die Flächen setzen scharf treppenförmig ab, wenn die Alternierung sich öfters wiederholt. Nicht selten haben verschiedene Teile eines und desselben Kristalls eine verschiedenartige Ausbildung (ähnlich der Fig. 7). Charakteristisch ist die Zwillingsbildung nach (110); sie fehlt auffallenderweise den meisten Kristallen des dritten Typus, während sie fast bei allen anderen nachweisbar ist, sei es in Gestalt von

---

1) Die hier und in den späteren Tabellen mit *M* bezeichneten Winkel wurden von mir auf Grund der angegebenen Achsenverhältnisse berechnet.

Berührungs- oder Durchdringungszwillingen, sei es wenigstens in Form eingeschalteter Lamellen. Zwischen den Einzelindividuen wurden im Mittel folgende Winkel konstatiert:

	Beobachtet:	Berechnet:
$010 : \underline{0\bar{1}0}$ =	62° 46′	62° 46′ 38″
$100 : \underline{100}$ =	117 16	117 13 22
$010 : \underline{\bar{1}\bar{1}0}$ =	4 8½	4 9 57
$100 : \underline{0\bar{1}0}$ =	27 21	27 13 22 *M*
$010 : \underline{1\bar{3}0}$ =	34 10	34 7 41
$130 : \underline{1\bar{3}0}$ =	5 33	5 28 44
$021 : \underline{\bar{1}\bar{1}1}$ =	3 32½	3 34 37

Ein hier nicht erwähnter Zwilling zeigte die von Artini (l. c.) beschriebene Erscheinung sehr deutlich, daß bei großer Asymmetrie der Einzelindividuen diese zueinander in bezug auf die Zwillingsebene symmetrisch ausgebildet sind.

Einzelne Flächen sind an einer bestimmten Oberflächenbeschaffenheit meist leicht kenntlich: so fehlt dem Makropinakoid die mehrfach erwähnte feine Vertikalstreifung sehr selten, auch *b* (010) ist in der Regel mindestens in einer Richtung, nach der *a*- oder *c*-Achse, oft jedoch nach beiden, mehr oder weniger stark gestreift, aber meist gröber als *a* (100). Diese, sowie eine der Brachyachse parallelgehende, fast immer vorhandene Streifung der Brachydomen erleichtert die Orientierung an den Kristallen sehr. Die letztere Streifung ist um so stärker, je steiler die Flächen sind; auf *i* (021) hält sie sich öfters auffallend an die Nähe angrenzender steilerer Domen bzw. des Pinakoids, auf *k* (011) ist sie nur spärlich oder fehlt ganz, wie auf der stets glatten, ausgezeichnet spiegelnden Basis.

II. Anglesit.

Der Anglesit tritt an der Eisenbläue nicht so häufig wie der Cerussit in größeren, gut meßbaren Kristallen auf, ist aber dann meist regelmäßiger ausgebildet. Sie sitzen gewöhnlich in Hohlräumen, die stark zersetzten Bleiglanzputzen unmittelbar benachbart sind, bald vereinzelt, bald zu mehreren beisammen. Ihre Größe steigt kaum über 7 mm. Viel häufiger sind kleine Kriställchen von 2 mm bis herunter zu den winzigsten Dimensionen. Diese finden sich entweder in den Höhlungen zerfressenen Bleiglanzes oder aber besonders in Drusenräumen körniger Gangpartien, in denen Bleiglanz in kleinen Körnern oder Flitterchen mehr oder weniger gleichmäßig verteilt ist. Während die größeren Kristalle sowohl auf Flußspat und Quarz, als auch auf Schwerspat aufgewachsen sind, sind die letzteren in der Regel an Schwerspat gebunden und mit den kleinen Täfelchen der früher beschriebenen Barytrosetten in charakteristischer, später zu be-

schreibender Weise gesetzmäßig verwachsen. In Glanz und Farbe stimmen die Anglesitkristalle mit dem Cerussit fast überein; die kleinen in Bleiglanz oder auf Baryt sitzenden Kristalle sind fast immer vollkommen farblos und wasserhell durchsichtig, die größeren öfters trüb, dabei weiß oder schwach gelblich gefärbt, aber meist noch deutlich durchscheinend. Als Seltenheit beobachtete ich kleine auf Quarz aufgewachsene Kriställchen, die eine eigentümlich bräunlichgelbe, bronzeähnliche Farbe besitzen. Der Habitus der Kristalle wechselt wie beim Cerussit sehr stark, so daß trotz der verhältnismäßig geringen Zahl gut meßbarer Kristalle leicht mehrere Typen unterschieden werden können.

Bei der im Folgenden gegebenen Beschreibung der Anglesitkristalle ist, in Übereinstimmung mit Liweh (l. c.), die Aufstellung so gewählt, daß der stumpfe Winkel des Spaltungsprismas sich nach vorn kehrt und dieses selbst als (110) bezeichnet wird. Der Flächenbezeichnung liegt dabei das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0{,}7852 : 1 : 1{,}2894$$

zugrunde, das sich aus den v. Kokscharowschen Daten (Materialien zur Mineralogie Rußlands, St. Petersburg 1853, 1, 34) für diese Aufstellung ergibt (vgl. Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien, Braunschweig 1882, 50). Die Messungsresultate wurden mit den bei Liweh angegebenen, von v. Lang (Versuch einer Monographie des Bleivitriols; Sitzungsberichte der Wiener Akademie 1859, 36, 290 ff.) berechneten Winkeln verglichen.

Typus 1. Damit mögen alle diejenigen Kristalle bezeichnet werden, die **nach der** b**-Achse** mehr oder weniger lang **gestreckt** sind. Sie zeigen wieder insofern eine verschiedene Ausbildungsweise, als die Verlängerung entweder auf das Vorwalten des Makrodomas l (104) oder der Fläche d (102) zurückzuführen ist.

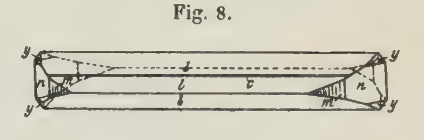
Die Kristalle der ersten Art sind am häufigsten, jedoch selten gut ausgebildet und für Messungen geeignet. In manchen an größeren Bleiglanzputzen reichen Gangstücken sind öfters kleine Drusenräume ganz von einem wirren Durcheinander solcher stengligen Kristalle angefüllt. Sie zeigen gewöhnlich nur das Makrodoma l (104) allein oder durch die Basis abgestumpft, sind dabei in ihrer Längsrichtung meist gestreift und uneben; eine seitliche Begrenzung fehlt ihnen in der Regel, da sie fast immer mit beiden Enden festgewachsen sind. An einigen vereinzelt sitzenden, mit einem oder beiden Enden frei ausgebildeten Kristallen wurden die Kombinationen

I. (104), (110),
II. (104), (110), (001),
III. (104), (120), (110), (122), (001)

durch Messung festgestellt. Darunter befanden sich auch solche, die mit Baryt gesetzmäßig verwachsen sind (I, II). Das lange Makrodoma l (104)

war bei einigen Kristallen der Form I und II vollkommen glatt und eben, bei anderen in der Längsrichtung gestreift und etwas gerundet, infolgedessen schlecht meßbar. Wo die Basis vorhanden ist, ist sie stets schmal, an dem sonst sehr gut ausgebildeten, in der Fig. 8 dargestellten Kristall tritt sie nur in Form schmaler Streifen auf *l* auf. Dieser letztere zeigt als Endbegrenzung außer dem vorzüglich spiegelnden Prisma *n*(120) das Prisma *m*(110) als kleine, vertikal gestreifte, gleichschenklige Dreiecke und *y*(122), dessen kleine, glänzende Flächen mit *n* parallele Kanten bilden.

Fig. 8.



Zur Orientierung wurden an diesen Kristallen folgende Winkel gemessen:

	Beobachtet:	Berechnet:
104 : $\bar{1}$04 =	44°47′	44°38′
104 : 001 =	22 24	22 19
110 : $\bar{1}$10 =	103 44	103 44
120 : $\bar{1}$20 =	64 49½	64 58
120 : 110 =	19 33	19 22
122 : 120 =	33 10½	33 12

Eine ähnliche Ausbildung zeigen sehr kleine, selten über 1—2 mm lange, in Höhlungen von zersetztem Bleiglanz mit einem Ende aufgewachsene Kriställchen, nur tritt bei ihnen öfters außer *l*(104) das Makrodoma *d*(102) als schmale Zuschärfung der scharfen und fast immer die Basis als Abstumpfung der stumpfen Kanten des ersteren auf. Die Endbegrenzung der schwertförmigen Kriställchen wird entweder von einer Pyramide oder von mehreren Flächen gebildet; sie ist stets sehr schwierig zu messen, was nicht nur durch die Kleinheit der Flächen, sondern auch durch schlechte Beschaffenheit derselben bedingt wird. An vier Kristallen konnte die Pyramide *y*(122), teils allein, teils in Kombination mit einer zweiten, nicht meßbaren Pyramide und einem ebenfalls nicht bestimmbaren Brachydoma, durch mehr oder weniger rohe Messung identifiziert werden. Ihre Flächen sind sehr uneben und spiegeln nicht einheitlich. An einem anderen Kriställchen ließ sich, ebenfalls nur durch angenäherte Messung die Pyramide *z*(111) und das Grundprisma feststellen. Folgende hierhergehörende Kombinationen wurden beobachtet:

I. (104), (102), (001), (122),
II. (104), (122), (001),
III. (104), (001), (122),
IV. (104), (122), (102),
V. (104), (102), (111), (110).

Bei III und V ist außerdem eine zweite Pyramide, bei IV eine Pyramide und ein Brachydoma vorhanden, die nicht bestimmt werden konnten.

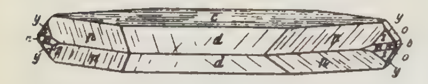
Die Deutung der Kombinationen ergab sich aus nachstehenden Resultaten angenäherter Messungen:

	Gemessen:	Berechnet:
$104 : \bar{1}04 =$	44° 55′	44° 38′
$104 : 001 =$	22 29½	22 19
$102 : 10\bar{2} =$	101 20	101 14
$102 : 001 =$	39 36	39 23
$122 : 001 =$	56 25	56 48
$122 : \bar{1}22 =$	53 33	53 25
$122 : 12\bar{2} =$	66 16	66 24
$111 : 001 =$	64 24	64 24
$111 : 110 =$	25 38½	25 35

Einen 7 mm langen Kristall der zweiten Modifikation des Typus 1 stellt die Figur 9 dar. Er besitzt die Kombination:

$c(001)$, $d(102)$, $p(324)$, $z(111)$, $m(110)$, $o(011)$, $b(010)$, $y(122)$, $n(120)$

Fig. 9.



und war auf kristallisiertem Quarz, der seinerseits in Gestalt einer dünnen Kruste eine Barytrosette überkleidete, so mit dem einen Pol der a-Achse aufgewachsen, daß die beiden seitlichen Enden frei zur Ausbildung gelangten. Neben den vorwaltenden Formen $d\,(102)$ und $c\,(001)$ ist außerdem $p\,(324)$ groß entwickelt, so daß sich die Säule nach dem Austritt der b-Achse hin pyramidal verjüngt. Hier treten ferner mit kleineren Flächen auf: die Grundpyramide z in Gestalt kleiner Dreiecke, das Brachydoma $o\,(011)$ und das Grundprisma m als Abstumpfung der Pol- bzw. Mittelkanten von z, das Brachypinakoid b, die sehr schmale Pyramide y als Abstumpfung der Kanten $(111):(011)$, sowie mit winzigen Flächen das Prisma $n\,(120)$. Die drei zuletztgenannten Formen gaben wegen ihrer Kleinheit im Reflexionsgoniometer keine Bilder, doch ist b durch die Prismen- und Brachydomenzone, n durch die Prismenzone und die Zone $[102 : 324 : 111 : 01\bar{1}]$ eindeutig bestimmt; y konnte nur roh (mit vorgeschlagener Lupe) gemessen werden. Von allen Flächen spiegelt $z\,(111)$ am besten, auch $m\,(110)$ und $o\,(011)$ reflektieren sehr gut. Die große Basis ist fein und dicht gestreift parallel der b-Achse, $d\,(102)$ spärlich aber kräftiger parallel der Kante mit $p\,(324)$, diese selbst parallel derselben Kante stark gestreift und etwas geknickt.

Auf einer anderen bleiglanzreichen Stufe sitzen zahlreiche winzige bis mehrere Millimeter große Kristalle von der Kombination:

(001), (102), (324), (011);

sie sind auf einer Barytrosette aufgewachsen und unterscheiden sich von dem eben beschriebenen dadurch, daß die Pyramide *p* (324) verkürzt wird durch das mit nahezu gleich großen, trapezförmigen Flächen auftretende Brachydoma *o* (011). *c* (001) und *p* (324) besitzen dieselbe Flächenbeschaffenheit wie an dem vorhergehenden Kristall, *o* trägt wenige dem Makropinakoid parallellaufende Streifen, spiegelt aber vorzüglich wie das vollkommen glatte Makrodoma *d* (102).

Typus 2. Nur wenige Zentimeter von derselben Druse entfernt finden sich mehrere bis zu 4 mm große Kristalle, die eine ganz andere Ausbildung besitzen: sie erscheinen infolge Zurücktretens des Makrodomas *d* (102) und Verkleinerung der Basis durch Vorwalten von *p* (324) **spitz pyramidal nach der *b*-Achse.** Das Makrodoma *d* tritt an ihnen nur noch in Gestalt nahezu gleichseitiger Dreiecke auf. Auch sie weisen die charakteristische Streifung auf *c* (001) und Knickung von *p* auf, doch ist diese öfters nicht ganz gerade, so daß besonders die Pyramidenflächen in mehrere unregelmäßig einspiegelnde Teile zerfallen. Dieselbe Kombination:

(324), (001), (102)

wiederholt sich auch an Kristallen anderer Drusen. Zuweilen treten zu den genannten Formen noch weitere hinzu. So fand sich an einem Kristall die Kombination:

(324), (001), (102), (120), (110), (230), (111),

wobei allerdings nicht jede Form mit voller Flächenzahl vorhanden war. Der Kristall war nur zur Hälfte ausgebildet und zeigte an einem Ende der *b*-Achse das Prisma *n* (120) als keilförmige Zuschärfung, *z* (111) als schmale Abstumpfung der von *n* und *p* (324) gebildeten Kante, ferner das Prisma *δ* (230) mit zwei, *m* (110) mit einer Fläche, während am gegenüberliegenden Ende nur *z*, *m* und *δ*, letztere beiden nur mit je einer Fläche festzustellen waren. Das Prisma *δ* tritt hier zum ersten und einzigen Mal an einem Anglesitkristall der Eisenbläue auf; seine Flächen sind vertikal gestreift und reflektieren, wie zum Teil auch *m* (110), nur schwach.

An dem Bruchstück eines andern, ebenfalls durch Vorwalten von *p* ausgezeichneten Kristalls wurden die Flächen:

(324), (001), (110), (111)

festgestellt.

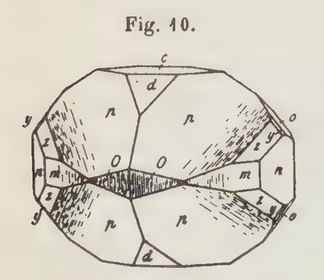
Wenn die Kristalle dieses Typus nur mit der oberen Hälfte aus der Unterlage hervorragen und die Basis sowie das Makrodoma *d* (102) noch mehr zurücktreten, dann machen sie wieder einen ganz anderen Eindruck. Sie erscheinen dann stumpfpyramidal, wie es ein etwa 3 mm hoher farbloser zwischen Flußspat und Quarz auf einem Bleiglanzkristall aufgewachsener Kristall von der Kombination:

(324), (001), (102), (100)

erkennen läßt, an dem *d* (102) nur noch mit kleinen Dreiecken und die Basis lediglich als Abstumpfung der oberen Ecke von *p* (324) auftritt. [Auch *a* (100) ist hier nur mit einer kleinen Fläche vertreten.]

Typus 3. Ganz in der Nähe des zuletzt genannten Kristalls befindet sich ein anderer, ebenfalls farbloser Kristall von einigen mm Größe, der sich von den Kristallen des Typus 2 dadurch unterscheidet, daß die seitlichen Begrenzungsflächen größer entwickelt sind. Der auf Flußspat aufsitzende, nur mit der rechten Hälfte ausgebildete, in Fig. 10 ergänzt dargestellte Kristall erhält dadurch einen mehr isometrischen Habitus. Er besitzt die Kombination:

Fig. 10.



p (324), *c* (001), *d* (102), *n* (120), *o* (011), *m* (110), *z* (111), *O* (520), *y* (122)

und ist ähnlich ausgebildet wie der von Liweh l. c. Tafel XIV Fig. 4 abgebildete Kristall von Badenweiler, von dem er sich in erster Linie durch die stärkere Entwicklung von *p* 324) unterscheidet, die an unserem Kristall wieder als Trägerin der Kombination erscheint. Das Prisma *m* (110) und die Grundpyramide *z* treten dagegen etwas mehr zurück, *y* (122) ist nur als schmale Abstumpfung der Kante (111) : (011) vorhanden, während *n* (120) etwas größer entwickelt ist. Die an dem Badenweiler Kristall außerdem noch auftretenden Flächen *r* (112), *b* (010), *a* (100) fehlen hier. Letztere ist ersetzt durch ein Prisma, das allerdings nur sehr undeutliche Bilder gibt. Es ist matt wie das Grundprisma, vertikal gestreift und geht durch Rundung in dieses über. Da es infolgedessen nur eine angenäherte Messung zuläßt, muß das für die Fläche berechnete Symbol *O* (520), trotz guter Übereinstimmung von Rechnung und Messung, als nicht ganz sicher betrachtet werden. Die Basis *c* und das Makrodoma *d* (102) spielen dieselbe Rolle wie an den zuletzt beschriebenen Kristallen. — Die Pyramide *p* (324) besitzt eine von der gewöhnlichen abweichende Flächenbeschaffenheit: sie gibt scharfe, einheitliche Bilder, zeigt aber eine feine, kurze und dichte Streifung, die sich auffallend an die Nähe der Kante mit *z* (111) hält und der Fläche einen eigenartigen Schimmer verleiht. *c* ist kaum gestreift und spiegelt wie *d*, *z* und *o* recht gut, während *y* (122) äußerst schwach reflektiert und deshalb nur eine rohe Messung erlaubt; das Prisma *n* (120) ist nicht ganz eben, aber trotzdem gut meßbar.

Da die Kristalle des zweiten und dritten Typus, sowie der zweiten Modifikation des ersten Typus in ihrer Größe, in der Beschaffenheit ihrer wichtigsten Flächen und in der starken Entwicklung der Pyramide *p* (324) eine gewisse Übereinstimmung zeigen, von den folgenden Kristallen aber sehr verschieden sind, seien die Mittelwerte der an ihnen gemessenen Winkel in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Gemessen:	Berechnet:
$001 : 011 =$	52° 13½′	52° 12′
$011 : 01\bar{1} =$	75 38¾	75 35½
$110 : \bar{1}10 =$	103 21	103 44
$110 : 1\bar{1}0 =$	76 23	76 16
$120 : 010 =$	32 37	32 39
$120 : \bar{1}20 =$	64 59½	64 58
$120 : 110 =$	19 26½	19 22
$230 : 110 =$	10 47	11 32 *M*
$520 : 5\bar{2}0 =$	34 10	34 12
$102 : 001 =$	39 23½	39 23
$111 : 001 =$	64 23½	64 24
$111 : 110 =$	25 34⅔	25 35
$111 : 120 =$	31 39	31 42
$111 : 011 =$	45 8	45 11
$111 : 102 =$	38 23	38 22
$111 : 324 =$	13 22¼	13 33
$324 : 001 =$	54 15¾	54 16
$324 : 102 =$	24 50¾	24 49
$324 : \bar{3}24 =$	91 59	91 58 *M*
$324 : 3\bar{2}4 =$	44 11	44 16 *M*
$324 : 32\bar{4} =$	71 29½	71 28
$324 : 120 =$	45 15½	45 15

Im Gegensatz zu diesen Kristallen fehlt bei denen des folgenden Typus die Pyramide *p* (324) völlig.

Typus 4. Zahlreiche kleine, zu einem Häufchen dicht zusammengedrängte, eigentümlich bronzegelb gefärbte, auf Quarz aufgewachsene Kriställchen einer Stufe sind dadurch charakterisiert, daß *d* (102) und *m* (110) **vorwalten.** Sie erscheinen infolgedessen als kurze, dicke Säulchen, die nach der Seite hin keilförmig zugeschnitten sind. Von den in der Ausbildung fast genau übereinstimmenden, höchstens 1,8 mm großen Kriställchen wurden zwei gemessen. Das eine zeigte die Kombination:

(102), (110), (001), (011), (111), (122),

war aber nicht ganz ausgebildet, weshalb ihm die am zweiten Kristall noch auftretende Fläche *a* (100) fehlt. Außer den vorherrschenden Formen ist noch *o* (011) mit ziemlich großen Flächen vertreten. *z* (111) bildet kleine glänzende Dreiecke, deren Kanten mit dem ebenfalls gut spiegelnden Brachydoma *o* durch *y* (122) abgestumpft werden. Diese Fläche ist bei dem einen der gemessenen Kristalle sehr schmal, bei dem anderen relativ breit, jedoch matt, so daß bei der Messung nur schwache Reflexe erhalten wurden und keine genaue Einstellung möglich war. Das große Grundprisma *m* ist in

der Nähe des langen, schmalen Makropinakoids vertikal gestreift; (100) selbst ist ebenfalls stark gestreift in derselben Richtung, nach *m* hin etwas gerundet und bildet mit diesem keine scharfe Kante. Die Basis, die bei der Messung infolge Streifung nach der *b*-Achse mehrere Reflexe gab, ist im Vergleich zu dem großen, vollkommen glatten Makrodoma *d* (102) ziemlich schmal. Die Kristalle dieses Typus erinnern in ihrem Habitus an den von Liweh Tafel XIV Fig. 10 abgebildeten Kristall, nur ist das dort vorhandene Makrodoma *l* (104) durch die Basis ersetzt, und die Pyramide *y* (122) durch das Brachydoma verschmälert, die Grundpyramide *z* etwas größer ausgebildet.

Zur Identifizierung der Flächen wurden an den beiden Kriställchen folgende Winkel gemessen:

	Gemessen:	Berechnet:
102 : 001 =	39° 22′	39° 23′
110 : $\bar{1}$10 =	103 34	103 44
111 : 001 =	64 24½	64 24
111 : $\bar{1}$11 =	90 25¾	90 22
111 : 100 =	44 41	44 49 *M*
011 : 001 =	52 13¼	52 12
011 : 111 =	45 12½	45 11
011 : 01$\bar{1}$ =	75 35½	75 36
011 : 110 =	60 53½	60 47
122 : 111 =	18 41½	18 28
122 : 011 =	26 31	26 43

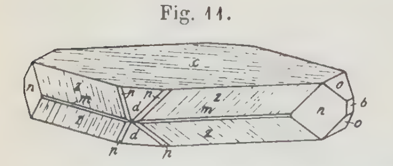
Typus 5. Eine ganz andere Flächenentwicklung besitzen mehrere 1½ bis 2 mm große Kristalle, die bis jetzt nur auf einer Stufe nachgewiesen werden konnten: sie sind taflig nach der Basis mit rautenförmigem Umriß, der durch das Vorwalten der Grundpyramide *z* bedingt ist. Sie sitzen in charakteristischer Weise auf den Täfelchen einer weißen Barytrosette, deren typische hahnenkammförmige Gruppierung sie nachahmen. Sie zeigen die Kombination:

c (001), *z* (111), *n* (120), *o* (011), *p* (324), *b* (010), *m* (110),

(Fig. 11), sind aber nur mit der vorderen Hälfte ausgebildet.

Die große Basis spiegelt infolge Streifung parallel der *b*-Achse nicht ganz einheitlich; die Grundpyramide ist in einer Weise parallel den Kanten mit *p* (324) und *n* (120) gestreift und geknickt, wie es an früheren Kristallen von der Pyramide *p* beschrieben wurde. Diese selbst tritt hier nur als schmale Abstumpfung der von *z* (111) und *d* (102) gebildeten Kanten auf. An den Polen der *b*-Achse bilden *n* (120) und *o* (011) eine vierseitige Pyramide,

Fig. 11.



deren Spitze durch das sehr kleine Brachypinakoid abgestumpft wird. Letztere Fläche gab zwar bei der Messung keinen Reflex, ist aber durch die Prismen- und Brachydomenzone eindeutig bestimmt. Ferner ist als äußerst schmale und deshalb ebenfalls kein Bild gebende Abstumpfung der Mittelkanten von *z* (111) eine Fläche vorhanden, die außerdem in der Prismenzone liegt und somit als *m* (110) bestimmt ist. Die Grundpyramide *z* lieferte bei der Messung zahlreiche Bilder, so daß in die folgende Tabelle der an zwei Kristallen gemessenen Winkel ein mittlerer Wert eingesetzt werden mußte.

	Gemessen:	Berechnet:
$102:10\bar{2}$	$= 101°14'$	$101°14'$
$001:011$	$= 52\ 16$	$52\ 12$
$120:1\bar{2}0$	$= 117\ 7$	$115\ 2$
$111:11\bar{1}$	$= 51\ 12\frac{1}{2}$	$51\ 11$
$111:102$	$= 38\ 30\frac{1}{4}$	$38\ 22$
$111:120$	$= 31\ 50\frac{3}{4}$	$31\ 42$
$324:102$	$= 24\ 44$	$24\ 49$
$102:120$	$= 70\ 21$	$70\ 4$

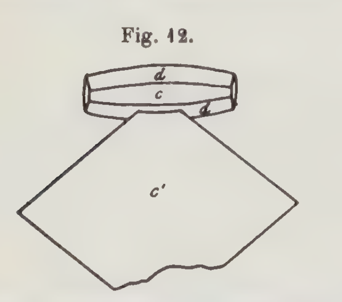
Auffallend ist hier der große Unterschied zwischen dem für $120:1\bar{2}0$ gemessenen und berechneten Winkel, der bei beiden Kristallen ca. 2° beträgt und nahezu gleich groß ist, daher wohl nicht auf einen Messungsfehler zurückzuführen ist. Da die Fläche gleichzeitig in der Prismenzone und in der Zone [$102:111:01\bar{1}$] liegt, ist ihr Symbol aber eindeutig bestimmt. Es handelt sich demnach um eine Unregelmäßigkeit im Wachstum, die vielleicht in der Art und Weise, wie diese Kristalle mit dem Baryt verwachsen sind, eine Erklärung findet.

Bricht man ein solches Kriställchen von der Unterlage los und färbt es dann mit Schwefelammonium, dann zeigt es auf der Bruchfläche im Innern einen farblosen Kern, der an dem ihn überkleidenden, schwarzgefärbten Anglesit mit einer zu dessen Basis parallelen ebenen Fläche scharf absetzt. Er ist ein Teil des Baryttäfelchens, auf dem der Anglesit aufgewachsen ist, und läßt unter dem Mikroskop, bei senkrecht zur Basis durchfallendem Licht, scharfe Grenzlinien gegen den Anglesit erkennen. Diese verlaufen fast genau parallel den Mittelkanten von *z* (111) des letzteren und entsprechen dem Grundprisma des Baryts. (Vgl. das S. 78 über die Kristallform solcher Baryttäfelchen Gesagte.) Der Anglesit bildet hier demnach eine Umhüllung der Baryttafeln, mit denen er überdies derart parallel verwachsen ist, daß die entsprechenden Achsenrichtungen zusammenfallen. Diese gesetzmäßige Parallelverwachsung, in welcher der Isomorphismus der beiden Substanzen als vom Baryt ausgehende, auf die Anglesitmoleküle ausgeübte richtende Kraft zur Wirkung kommt, vermag nicht nur den tafelförmigen Habitus der Anglesitkristalle und ihre merkwürdige Anordnung zu

erklären, sondern ist wohl auch der Grund, warum der an dem Prisma *n* (120) gemessene Winkel von dem theoretischen so stark abweicht.

Eine gesetzmäßige Verwachsung von Schwerspat und Anglesit ist meines Wissens bisher noch nicht bekannt geworden, für den Gang an der Eisenbläue ist sie jedoch sogar als Regel zu bezeichnen: wo überhaupt Baryt — wenigstens der jüngere Baryt der früher erwähnten kleinen Rosetten — vorhanden ist, hat sich der Anglesit mit Vorliebe auf ihm angesiedelt und zwar in der oben angegebenen Orientierung. Allerdings zeigt er gewöhnlich eine von der zuletzt beschriebenen stark abweichende Ausbildung. Die Kristalle sind meistens sehr klein, oft nur mit der Lupe erkennbar, selten über 2 mm groß, überragen aber doch zuweilen an Länge die Baryttäfelchen, auf denen sie aufsitzen. Die kleinen Kristalle sind vorwiegend kurz säulig durch Vorwalten eines Makrodomas [wahrscheinlich *d* (102)], seltener lang gestreckt, während die größeren meist in der Richtung der *b*-Achse stark verlängert sind. An einigen derselben konnte durch Messung das Makrodoma *d* (102), an einigen anderen *l* (104) als vorherrschend nachgewiesen werden. Diese Flächen treten in der Makrodomenzone entweder für sich allein auf, oder je eine in Kombination mit der Basis, die dann stets mit der des Baryts genau einspiegelt; seltener sind alle drei zugleich vorhanden. Die Endbegrenzung der Säulen ist meist undeutlich. Bei den durch Vorwalten von *d* charakterisierten Kristallen wird sie oft durch gerundete Flächen gebildet, die einem Brachydoma entsprechen, aber eine rauhe, höckerige Oberfläche besitzen, so daß eine Messung völlig ausgeschlossen ist; an einigen Kristallen, an denen *l* (104) vorherrscht, ließ sich das Grundprisma *m* feststellen. Hierher gehören zwei der früher — unter Typus 1 — erwähnten Kristalle von der Kombination (104), (110) und (104), (110), (001). Die Makrodomen sind oft mehr oder weniger stark gerundet, und zwar entweder nach dem Austritt der *b*-Achse hin, wie es die Fig. 12 zeigt, oder parallel dieser Achse. In letzterem Falle sieht man zuweilen an Kristallen, an denen *d*, *l* und die Basis auftreten, die Kombinationskanten dieser Fläche völlig verschwinden, ja die Rundung kann so stark und gleichmäßig werden, daß die Kristalle die Form eines flachgedrückten Zylinders, d. h. einen linsenförmigen Querschnitt bekommen.

Fig. 12.



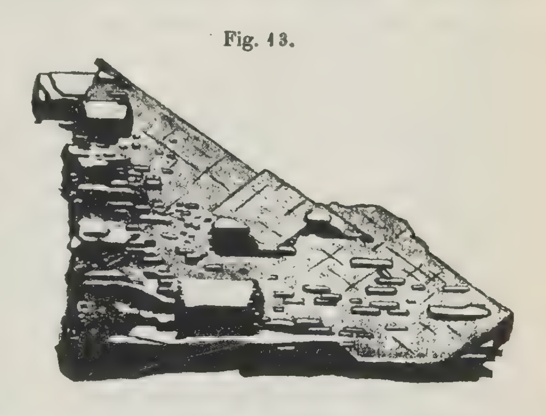
Parallelverwachsung von Anglesit und Baryt.

Auf der stumpfen Kante des Grundprismas sitzt symmetrisch ein nach der Makroachse verlängerter Anglesitkristall, dessen Basis *c* mit der des Baryts *c'* parallel liegt; Makrodoma *d* und Endbegrenzung gerundet.

Die Anglesitkristalle sind bald vereinzelt, bald in größerer Anzahl auf einer Baryttafel aufgewachsen. Im ersten Fall sitzen sie gewöhnlich, wie in Fig. 12, symmetrisch auf der stumpfen Kante ihres Grundprismas — dann sind oft alle Zacken einer Barytrosette in dieser charakteristischen Weise von je einem Kriställchen gekrönt —, seltener auf der scharfen Kante desselben oder auf der Basis. Sind mehr Anglesitkristalle vorhanden, dann verteilen sie sich zunächst auf die Ränder und schließlich — bei noch größerer Zahl — auch auf die Basis, wo sie treppenförmige Erhebungen bevorzugen.

Die Fig. 13 gibt das Bild eines solchen Baryttäfelchens, wie es sich nach dem Färben mit Schwefelammonium unter dem Mikroskop bei halb durchfallendem, halb auffallendem Licht zeigte (Vergrößerung etwa 50fach).

Fig. 13.



Die große graue Fläche stellt die Basis des Baryts dar, dessen Spaltrisse nach (110) deutlich zu sehen sind. Auf ihr liegen zahlreiche kleine bis winzige Stäbchen von (schwarz gefärbtem) Anglesit in streng paralleler Anordnung; ihre Längsrichtung halbiert den spitzen Winkel der Spaltrisse. Außerdem sitzen hauptsächlich in der Nähe der Ränder der Baryttafel — die ausnahmsweise keinen rautenförmigen Umriß besitzt — einige größere, dicke, durch dachförmige Flächen begrenzte Säulen, deren undeutliche Endbegrenzung durch gerundete Flächen gebildet wird, die zum Teil durch kleine aufsitzende Kriställchen drusig erscheinen.

Zusammenfassung: Die Anglesitkristalle von der Eisenbläue stehen mit wenigen Ausnahmen denen der Grube »Hausbaden« bei Badenweiler weit nach an Größe, Schönheit und Flächenreichtum. Während nach Liweh (l. c.) an bis zu 18 mm großen Kristallen von Badenweiler 21 Einzelformen beobachtet worden sind, konnte ich an den Kristallen der Eisenbläue nur deren dreizehn bestimmen, nämlich:

Pinakoide:	$a = 100$	Makrodomen:	$d = 102$
	$b = 010$		$l = 104$
	$c = 001$	Brachydomen:	$o = 011$
Prismen:	$m = 110$	Pyramiden:	$z = 111$
	$n = 120$		$p = 324$
	$\delta = 230$		$y = 122$
	$O = 520$		

Von diesen sind $\delta = 230$ und $O = 520$ als nicht ganz sicher zu betrachten, da sie sehr schwache Bilder geben und nur eine angenäherte Messung erlauben. Neue Formen wurden nicht festgestellt. Die genannten Flächen treten an keinem Kristall zugleich auf, die beiden flächenreichsten Kombinationen lassen nur neun einfache Formen erkennen.

Von den im Vorhergehenden beschriebenen Anglesittypen sind nur drei durch ähnliche Kristalle bei Badenweiler vertreten. So entspricht, wie schon oben erwähnt, der als Typus 3 bezeichnete Kristall ungefähr dem von Liweh l. c. Tafel XIV, Fig. 4 abgebildeten, und unser Typus 4 wenigstens im Gesamteindruck der Fig. 10 Liwehs. Auch die durch Vorwalten von l (104) charakterisierten Kristalle unseres Typus 1 finden sich zum Teil bei Badenweiler wieder, wie die Liwehsche Fig. 11 beweist, die sich nur durch geringere Länge und das Fehlen des schmalen Makrodomas l (104) von unserem früher beschriebenen Kristall (104), (122), (102), (001) unterscheidet. Allerdings zählen gerade diese Kristalle bei Badenweiler zu den größten, während sie an der Eisenbläue meist nur sehr klein sind. Dagegen fehlt dort sowohl unser Typus 5 (taflige Kristalle), als auch der durch p (324) pyramidale Typus 2. Andererseits wurden an der Eisenbläue weder Kristalle mit hexagonalem Habitus von der Form der Fig. 7 (Liweh), noch nach der a- oder c-Achse gestreckte Kristalle (Liweh, Fig. 8 bzw. 1, 5) und die selbständige Grundpyramide z (Liwehs Typus 1) beobachtet.

Bezeichnend für die größeren Kristalle der Eisenbläue ist die Häufigkeit und Größe der Pyramide p (324), die relativ selten so stark entwickelt ist. In Naumann, Mineralogie 1868, S. 262, Fig. 19, ist, ohne nähere Fundortsangabe, ein aus dem Breisgau stammender Kristall mit verhältnismäßig großer Pyramide p abgebildet, der sich von unserer Fig. 9 nur durch eine geringere Länge und das Fehlen der kleinen Flächen (011), (110), (120), (122), (010) unterscheidet. (Vgl. Goldschmidts Atlas der Kristallformen, I. Tafel 47, Fig. 189.)

Was die Beschaffenheit der einzelnen Flächen unserer Anglesitkristalle betrifft, so sind z (111), d (102), o (011) und n (120) fast stets vollkommen glatt und spiegeln vorzüglich; nur je einmal ist z parallel den Kanten mit p (324) stark gestreift und geknickt, d (102) in der gleichen Richtung und o parallel dem Makropinakoid schwach gestreift, dagegen ist fast stets die Basis und oft das Doma l (104) durch Streifung parallel der b-Achse, p (324) durch mehr oder weniger starke Streifung und Knickung parallel den Kanten mit d (102) ausgezeichnet. In der Prismenzone ist a (100), δ (230), O (520) und oft auch m, letzteres meist nur auf der dem Austritt der a-Achse zugewandten Hälfte, vertikal gestreift im Gegensatz zum glatten Prisma n (120). Die Pyramide y (122) spiegelt in der Regel sehr schlecht, auch wenn sie ausnahmsweise verhältnismäßig groß ist. Das seltene Brachypinakoid ist so klein, daß es überhaupt keine Bilder gibt.

Sehr charakteristisch für den Anglesit der Eisenbläue ist seine gesetzmäßige Verwachsung mit Baryt.

III. Gediegener Schwefel.

Die bei der Zersetzung des Bleiglanzes entstandenen Hohlräume sind zuweilen mit einer dünnen Kruste ausgekleidet, die aus einem Aggregat winziger grünlichgelber, stark glänzender, durchsichtiger Kriställchen besteht, welche vor dem Lötrohr mit bläulicher Flamme unter Entwicklung von SO_2 vollständig verbrennen und dadurch als gediegener Schwefel charakterisiert sind; seltener sind kleine Höhlungen im Bleiglanz ganz damit angefüllt. Öfters sitzen dann zwischen den grünlichgelben Schwefelkriställchen kleine, vollkommen farblose und wasserhelle Kristalle von Anglesit (Typus 1). Die Schwefelkriställchen sind im Durchschnitt kaum $\frac{1}{2}$ mm groß, nur selten ragen aus dem Aggregat etwas größere Individuen hervor, die dann für eine Messung verwendet werden können. Sie erscheinen dem bloßen Auge als rundliche Körner, lassen aber mit der Lupe einen außerordentlichen Reichtum an Flächen erkennen.

An den sechs größten und bestausgebildeten Kristallen — der größte mißt kaum 2 mm — konnte ich folgende 17 Formen messen und identifizieren durch Vergleich mit der in Hintze, Handbuch der Mineralogie I, 1, 69 angegebenen, aus dem v. Kokscharowschen Achsenverhältnis errechneten Winkeltabelle:

Pinakoide:	$a = 100$	Pyramiden der	$t = 115$
	$b = 010$	Grundreihe:	$o = 114$
	$c = 001$		$s = 113$
			$y = 112$
Prismen:	$m = 110$		$p = 111$
			$\gamma = 331$
Makrodomen:	$e = 101$	Abgeleitete Pyramiden:	$\alpha = 313$
			$q = 131$
Brachydomen:	$v = 013$		$x = 133$
	$n = 011$		$z = 135$

Als Mittelwerte der gemessenen Winkel ergaben sich:

	Gemessen:	Berechnet:		Gemessen:	Berechnet:
111 : 001 =	71°40′	71°39¾′	114 : 113 =	8°12½′	8° 7¾′
111 : 110 =	18 19½	18 20¼	114 : 115 =	5 51	5 55½
111 : 11$\bar{1}$ =	36 38¾	36 40½	115 : 001 =	31 6½	31 6½
111 : 1$\bar{1}$1 =	73 34	73 34	331 : 110 =	6 16⅓	6 18
111 : 100 =	42 34½	42 34	313 : 101 =	13 59¾	13 59¾
111 : 101 =	36 48	36 47	313 : 3$\bar{1}$3 =	27 59½	27 59½

	Gemessen:	Berechnet:
111 : 010 =	53° 12′	5° 313′
110 : 100 =	39 6	39 7
101 : 001 =	23 $7\frac{3}{4}$	23 8
011 : 001 =	62 17	62 17
013 : 001 =	32 20	32 $23\frac{1}{2}$
112 : 001 =	56 $27\frac{1}{2}$	56 $27\frac{1}{2}$
113 : 001 =	45 $8\frac{3}{4}$	45 $9\frac{3}{4}$

	Gemessen:	Berechnet:
131 : 001 =	80° $50\frac{1}{2}$′	80° $47\frac{3}{4}$′
131 : 010 =	24 $\frac{2}{3}$	24 $1\frac{2}{3}$
133 : 001 =	64 5	64 $4\frac{1}{2}$
133 : 011 =	19 $56\frac{1}{4}$	19 57
135 : 001 =	50 $58\frac{3}{4}$	50 59
135 : 010 =	44 1	44 2

Die Formen x(133), z(135) und v(013) sind durch die Messungen überbestimmt, da sie in je zwei Zonen liegen, nämlich: x(133) in der Zone [001 : 131] und [100 : 011], z(135) in der Zone [001 : 131] und [115 : 010], v(013) in der Zone [001 : 010] und [100 : 313].

Der Unterschied zwischen den gemessenen und berechneten Winkeln ist mit wenigen Ausnahmen $\leqq 1'$, also so gering, daß man mit großer Annäherung das der obigen Tabelle zugrunde liegende, von v. Kokscharow berechnete Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 0{,}81309 : 1 : 1{,}90339$$

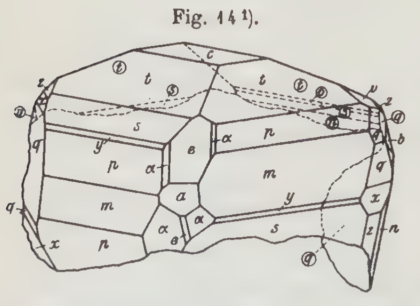
auch als für die Schwefelkristalle von der Eisenbläue gültig annehmen kann.

Die Kristalle sind immer mehr oder weniger stark verzerrt, sei es dadurch, daß einzelne Flächen besonders stark entwickelt sind, oder dadurch, daß die Formen zum Teil nicht mit ihrer vollen Flächenzahl vertreten sind. Es ist daher kaum möglich, einen idealen Typus aufzustellen, weshalb die der folgenden Beschreibung beigegebenen Figuren die Kristalle in ihrer natürlichen Gestalt und Begrenzung wiedergeben.

Die Fig. 14 stellt einen Kristall von der Kombination:

t(115), p(111), m(110), c(001), s(113), y(112), o(114), e(101), α(313), q(131), x(133), z(135), a(100), b(010), n(011), v(013)

Fig. 14 [1]).



dar. Er ist in der Richtung der c-Achse etwas verkürzt, so daß die Zone der Pyramiden der Grundreihe, die in horizontaler Richtung verlängert erscheinen, deutlich zum Ausdruck kommt. Die Flächen dieser Zone sind sehr ungleich verteilt und entwickelt. Oben bildet t(115) mit vier nahezu gleich großen Flächen eine stumpfe Pyramide, die durch die Basis abgeschnitten wird. In dem linken vorderen Quadranten sind p(111) und m(110) nahezu gleichstark entwickelt, y(112) nur sehr schmal, s(113)

1) Die in einem Kreis stehenden Buchstaben beziehen sich auf hintere Flächen.

wieder etwas breiter, während die beiden letzteren Formen rechts oben vorn fehlen, dagegen unten wieder in gleicher Weise wie links oben auftreten; rechts unten fehlt *p* (111). Hinten oben rechts sieht man außer *t* schmale Flächen, die den Formen *o* (114), *s* (113) und *p* (111) entsprechen. Das Makrodoma *e* (101) ist vorn oben ziemlich groß und wird durch die schmale Fläche der abgeleiteten Pyramide *α* (313) von der Grundpyramide *p* getrennt; dagegen ist es unten durch die vergrößerten Flächen derselben Pyramide stark verschmälert. In den beiden vorderen Quadranten ist ferner die Zone [131 : 133 : 135] deutlich zu erkennen an den kurzen parallelen Kanten, allerdings fehlt *z* (135) oben rechts und ist unten nicht mehr zur Entwicklung gekommen. *q* (131) ist vorn links oben recht lang, unten nur schmal, hinten rechts unten sehr stark vergrößert, so daß das hier auftretende Brachydoma *n* (011) als lange schmale Abstumpfung der von *z* (135) und *q* gebildeten Kante erscheint. *n* fehlt dagegen oben und wird hier durch *v* (013) ersetzt, das auch links als kleine Facette zu sehen ist. Das Brachypinakoid *b* ist nur klein ausgebildet als Abstumpfung der von der Pyramide *q* (131) gebildeten Ecke. Alle Flächen, mit Ausnahme der nur einmal schmal auftretenden *o* (114), spiegeln gut, wenn auch zum Teil (infolge der Kleinheit) sehr schwach.

Etwas anders gestaltet ist der in Fig. 15[1]) dargestellte Kristall. Er besitzt die Kombination:

p (111), *q* (131), *α* (313), *n* (011), *b* (010), *x* (133), *y* (112), *s* (113), *t* (115), *c* (001), *m* (110), *e* (101), *a* (100), *z* (135)

und ist etwas verlängert in der Richtung der *c*-Achse. Im Gegensatz zum vorhergehenden Kristall ist die Zone [101 : 313 : 111 : 131 : 010] deutlicher ausgebildet als die der Pyramiden der Vertikalreihe, da *e* (101), *α* (313) und *p* (111) ziemlich lange Kombinationskanten bilden; immerhin kommt die letztere Zone, besonders links, und die Zone [131 : 133 : 135] rechts hinten noch gut zum Ausdruck. Am stärksten entwickelt ist *p* (111) mit drei, und *α* (313) mit einer großen Fläche; auch *q* (131) ist mit drei ziemlich großen Flächen vertreten, während die vierte (vorn rechts unten) nur als schmale Abstumpfung der Kante 11$\bar{1}$: 010 erscheint. Die Basis und das Brachypinakoid sind nahezu gleich groß, *a* (100) etwas kleiner. Das Grundprisma *m* tritt ganz zurück. Auch an diesem Kristall fehlen mehrere Flächen an den Stellen, wo sie zu erwarten sind, nämlich: 1$\bar{1}$3, 115, 11$\bar{2}$, 101, 133, 135, 13$\bar{3}$, 01$\bar{1}$, $\bar{1}$13, $\bar{1}$12

Fig. 15.

1) In dieser Figur ist, um die seitlichen Flächen besser zu zeigen, das Achsenkreuz etwas stärker als üblich gedreht.

(in dem in der Figur nicht sichtbaren hinteren rechten oberen Oktanten folgt auf $\bar{1}15$ unmittelbar $\bar{1}11$).

Ganz ähnlich ausgebildet ist die vordere Hälfte bei einem dritten Kristall von der gleichen Kombination, während hinten zwei Flächen von q (131) sehr stark ausgedehnt sind und miteinander, sowie mit x (133) lange Kombinationskanten bilden, so daß der Kristall in diesem Abschnitt parallel diesen Kanten etwas gestreckt erscheint. Ein viertes, ca. 1 mm großes Kriställchen besitzt dagegen einen nahezu isometrischen Habitus bei gleicher Kombination. x (133), z (135) und e (101) sind an ihm bedeutend stärker entwickelt als an den vorhergehenden Kristallen, dagegen treten a (100) und m (110) nur als schmale Kantenabstumpfungen auf. Im übrigen bietet er keine Besonderheiten.

Bemerkenswert ist ein stark verzerrtes, nur etwa zu einem Drittel ausgebildetes Kriställchen von der Kombination:

(111), (115), (110), (001), (101), (113), (331), (313), (131), (112), (114)

durch das Auftreten der Fläche $\gamma = 331$. Diese bildet schmale Abstumpfungen der Kanten 110 : 111 in einer Zone, während sie in der anderen Zone nur in Gestalt sehr schmaler kurzer Streifen auf einer außergewöhnlich stark ausgedehnten Fläche der Grundpyramide p auftritt. Sie ist sonst an keinem der sechs gemessenen Kristalle beobachtet worden. Auf der gleichen großen, die Verzerrung des Kristalls bedingenden p-Fläche sind noch weitere Streifen vorhanden, die der Form y (112) angehören. o (114) ist hier zum zweiten Mal nachgewiesen und wieder nur durch eine schmale Fläche vertreten.

An dem sechsten Kristall, der nur wenig aus der Unterlage hervorragt und nur mit dem obersten Teil erhalten ist, tritt die Form v (013) zum zweiten Mal auf; folgende Flächen sind an ihm zur Ausbildung gelangt:

(001), (115), (113), (111), (112), (010), (135), (133), (131), (011), (013).

Leider fehlte mir weiteres zu Messungen geeignetes Material.

Die Schwefelkristalle von der Eisenbläue, die trotz ihrer Kleinheit durchweg gut meßbar sind, da alle Flächen mit Ausnahme von o (114) gut spiegeln, gleichen in ihrer ganzen Erscheinungsform sehr den von Heusler (Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. f. Natur- und Heilkunde, 1887, 68) zuerst erwähnten, von Busz (Zeitschr. f. Krist. XV, 1889, 616) beschriebenen Kristallen von der Bleierzgrube Viktoria bei Müsen in Westfalen. Diese finden sich mit Cerussit und Anglesit zusammen auf einem Blei- und Fahlerze führenden, im Unterdevon aufsetzenden Gang unter Verhältnissen, die darauf schließen lassen, daß sie bei der Zersetzung des Bleiglanzes entstanden sind, dessen Höhlungen sie, genau wie die Schwefelkriställchen der Grube Pfingst-

segen, auskleiden. Sie stimmen nicht nur in der Paragenesis, in Größe, Farbe und Gesamthabitus mit den im Vorhergehenden beschriebenen Kristallen völlig überein, sondern besitzen auch dieselben Flächen, mit Ausnahme von *o* (114), die ihnen fehlt, und von *r* (311), *ω* (117) und *u* (103), die an den Kristallen der Eisenbläue nicht beobachtet wurden. Nur in der Entwicklung dieser Flächen zeigen sie insofern einen Unterschied, als dort entweder *e* (101) vorherrscht oder *x* (133), und dann *e* (101), *α* (313) und *m* (110) unter den übrigen Formen deutlicher hervortreten, während bei unseren Kristallen von einem gesetzmäßigen Vorwalten einzelner Flächen infolge der starken Verzerrungen kaum gesprochen werden kann, nur *p* (111) oder *α* (313), sowie unter den abgeleiteten Pyramiden *q* (131) gewöhnlich etwas stärker ausgedehnt sind als die übrigen Flächen.

Das Vorkommen von derartig flächenreichen Kristallen von gediegenem Schwefel auf Bleierzgängen gehört zu den Seltenheiten. Busz beschreibt (l. c.) noch ähnliche Kristalle von Wheatley Mines bei Phenixville in Pennsylvanien, sowie vom Monteponi, Sardinien. Ähnliche, jedoch bedeutend flächenärmere Schwefelkriställchen werden von der Petzen bei Miß (Zepharovich, Lotos 1875, 28, 28), flächenreichere von der Schäffleralpe bei Kappel in Kärnten angegeben (vgl. Hintze, Handb. d. Min. I, 1, 80). In Baden sind solche Kristalle bisher noch nicht beobachtet worden; wohl kommt gediegener Schwefel in Kristallen hier an zwei Stellen vor, sie erreichen aber lange nicht den Flächenreichtum der Kristalle von der Eisenbläue. Sandberger beschreibt (Geolog. Beschreibg. d. Umgebungen der Renchbäder. Beiträge z. Statistik d. inneren Verwaltg. d. Großherzogth. Baden, Heft 16, 1863, S. 39) vom Leopoldsgang bei Rippoldsau im Schwarzwald Kristalle von der Form (001), (111), die oft gerundet sind und auf Kupferkies aufsitzen, sowie lockere Anhäufungen kleiner Schwefelkriställchen in Höhlungen von zerfressenem Ziegelerz. Während diese wohl aus der Zersetzung von Kupferkies hervorgegangen sind, scheinen die Kristalle des anderen Fundorts durch Reduktion von Gips entstanden zu sein: bei Bruchsal finden sich (in einem Steinbruch oberhalb des dritten Bruchbrunnens) in Spalten und Hohlräumen bituminösen Trochitenkalks gut ausgebildete, jedoch flächenarme Kristalle, an denen *p* (111) vorherrscht[1]. Außerdem ist gediegener Schwefel, jedoch nur in derben eingesprengten Partien, in stark bituminösem oolithischem Kalk des mittleren Muschelkalks bei Reilsheim südlich von Neckargemünd beobachtet worden. (Benecke und Cohen: Geognostische Beschreibg. v. Heidelberg, 1881, 371.)

---

1) K. Beierle, Kristallisierter Schwefel aus dem oberen Muschelkalk von Bruchsal. Zentralblatt f. Min., Geol. u. Pal. 1906, 202.

IV. Wulfenit.

Nicht ganz selten finden sich zwischen den grünen Pyromorphitkristallen oder auf diesen aufgewachsen winzige dunkelorangerote Kriställchen. Sie sind jedoch in der Regel so klein, daß sie dem unbewaffneten Auge völlig entgehen würden, wenn nicht einige etwas größere Exemplare Veranlassung geben würden, solche Stufen mit der Lupe genauer zu durchsuchen. Die letzteren lassen bei starker Lupenvergrößerung, die kleineren unter dem Mikroskop, einen spießigen, dem der Pyromorphitkristalle ähnlichen Habitus erkennen, der durch eine steile tetragonale Bipyramide bedingt wird; diese Pyramiden sind stets etwas gerundet und zuweilen an beiden Enden durch die Basis abgestumpft. Als Seltenheit fanden sich etwas größere Kristalle, die mit ihrer roten Farbe auf dem grünen Grund sofort ins Auge fielen. Sie zeigen ebenfalls eine gerundete tetragonale Pyramide, sind aber meist etwas kürzer und stumpfer ausgebildet als die kleineren. Öfters zeigen sie die Basis, allerdings nur klein, an einem Kriställchen jedoch vorwaltend; auch eine Abstumpfung der Mittelkanten der Pyramide wurde gelegentlich beobachtet. Sie schienen eine lohnende Messung zu versprechen, doch zeigte sich dabei die Rundung der Flächen in sehr unangenehmer Weise, machte sogar eine Messung fast immer unmöglich. Nur das etwa 1 mm große, durch das Vorherrschen der Basis taflige Kriställchen gestattete eine genaue Einstellung. Es ergab sich für den Winkel Basis: Pyramide der Wert 65° 51′, für den Polkantenwinkel 80° 15′. Diese Zahlen stimmen gut überein mit den von Dana (System of Mineralogy, New York, 1892, S. 900) für Wulfenit angegebenen Winkeln:

$$001 : 111 = 65°51'$$
$$111 : 1\bar{1}1 = 80\ \ 22.$$

Es kann demnach kaum ein Zweifel sein, daß es sich bei diesem Kriställchen um Wulfenit handelt und zwar um die Kombination:

$$(001)\ (111).$$

An einem etwas gerundeten Kriställchen ließen sich durch angenäherte Messung die Winkel:

$$001 : 111 = 65°33'$$
$$111 : 1\bar{1}1 = 80\ \ 48$$

feststellen; hier trat die Basis etwas zurück. Ein drittes Kriställchen konnte infolge seiner Kleinheit und starker Rundung der Flächen nur roh (mit vorgeschlagener Lupe) gemessen werden, wobei sich Winkel ergaben, die von den obengenannten um 2–3° abweichen. Es scheint, daß an den kleineren, spitzpyramidalen Kriställchen eine steilere Pyramide zur Grundpyramide hinzutritt, unter gleichmäßiger Rundung aber in diese übergeht

und daß je größer die Kristalle werden, diese steilere Pyramide zugunsten von (111) zurücktritt.

Leider war infolge der Stillegung des Betriebs auf der Grube »Pfingstsegen« kein weiteres Material zu erlangen, das eine genauere kristallographische Untersuchung und eine chemische Prüfung dieser Kriställchen ermöglicht hätte. Es ist dies umso mehr zu bedauern, als Wulfenit auf badischen Erzgängen ziemlich selten ist. Er findet sich z. B. in Form dünner Täfelchen z. B. auch auf der Grube »Hausbaden« bei Badenweiler. Hoffentlich bringen spätere bergbauliche Unternehmungen neues Material aus dem Gang an der Eisenbläue; dann mögen diese Zeilen Anlaß geben, nicht nur den Wulfenit, sondern auch die schönen Schwefelkriställchen und die interessante Parallelverwachsung von Anglesit und Baryt genauer zu untersuchen.

IV. Eine röntgenographische Methode kristalline und kryptokristalline Substanzen zu identifizieren.

Von

Assar Hadding, Lund.

(Mit 1 Textfigur.)

Jede kristalline Substanz hat eine für dieselbe charakteristische Struktur. Diese kommt bekanntermaßen u. a. in der Art und Weise zur Geltung, in der ein Kristall Sekundärstrahlen erzeugt, wenn er einer Röntgenstrahlung ausgesetzt wird. Falls eine monochromatische Röntgenstrahlung verwendet wird, bilden die erzeugten Sekundärstrahlen, wenn die Präparate z. B. aus ein und demgleichen Mineral bestehen, immer dieselben Glanzwinkel[1]). Diese Glanzwinkel sind demnach für das Material ebenso charakteristisch wie seine Struktur.

Den besten Überblick über die Sekundärstrahlen, die in einem kristallinen Körper erzeugt werden, erhalten wir, falls wir die Richtung der Strahlen nach der Debye-Methode photographisch registrieren. Das Debye-Diagramm zeigt in der Regel alle oder eine Mehrzahl der Strahlen, die vom Präparat erzeugt werden können[2]).

Ein Debye-Diagramm ist demnach an sich für eine gewisse kristalline Substanz charakteristisch. Da es das wesentliche bei dieser, nämlich die Struktur, abspiegelt, kann es natürlich zur Identifizierung eines kristallinen Körpers verwendet werden.

Die für die kristalline Substanz (das Präparat) charakteristischen Glanzwinkel kommen an den Diagrammen in den Linienabständen zur Erscheinung.

---

1) Hier wie im folgenden wird vorausgesetzt, daß die photographischen Aufnahmen gemacht werden ohne Veränderungen der Wellenlänge der Primärstrahlung des Durchmessers der Kamera oder anderer Verhältnisse, die in irgendeiner Weise auf die bei der Untersuchung erhaltenen Werte einwirken könnten.

2) Die Intensität des Primärstrahls, die Expositionszeit, die Empfindlichkeit des photographischen Films usw. wirken natürlich auf die Anzahl der im Diagramme sichtbaren Linien ein.

Die Linien sind außerdem von wechselnder Stärke, was darauf beruht, daß sie von Strahlen, die verschiedene Intensität haben, erzeugt worden sind. Die relative Intensität der Sekundärstrahlen ist indessen von der Beschaffenheit der Atomebenen abhängig. Auch die relative Stärke der Diagrammlinien stellt demnach für das Präparat charakteristische Strukturverhältnisse dar. In dem Debye-Diagramm einer gewissen kristallinen Substanz finden wir also, daß die Linien nicht nur immer in bestimmter Entfernung von einander liegen, sondern auch daß jede einzelne Linie eine für dieselbe charakteristische, relative Stärke zeigt. Deshalb ist es oft ziemlich leicht, nach dem Debye-Diagramm das Präparat unmittelbar zu identifizieren.

Die oben entworfene röntgenographische Methode der Materialbestimmungen ist selbstverständlich nicht immer zweckmäßig, andererseits gibt es aber Gelegenheiten, wo diese Methode alle andere Bestimmungsverfahren übertrifft. Um ein gutes Debye-Diagramm zu erhalten, ist es bekanntlich notwendig, daß die kristalline Substanz fein pulverisiert oder feinkristallin genug ist. Ein Präparat mit submikroskopischen Teilchen ist besonders geeignet. Hieraus versteht man, daß gerade zur Bestimmung dergleicher Präparate die röntgenographische Methode von unschätzbarem Nutzen ist. Von besonders großer Bedeutung ist sie, wenn das Präparat aus einer Mischung mehrerer verschiedener Substanzen besteht. Die Methode ist in solchen Fällen die einzige, die eine sichere Bestimmung gestattet.

Die technische Ausführung der Bestimmungen habe ich anderswo beschrieben[1], und ich will deshalb nur durch ein paar Beispiele die Verwendbarkeit der Methode erläutern.

In den folgenden Tabellen sind bloß die an den Debye-Diagrammen direkt ausgemessenen Linienabstände und die geschätzte Intensität der Linien, dagegen nicht die berechneten Glanzwinkel oder Gitterkonstanten angeführt. Ich habe hierdurch die Überflüssigkeit aller Berechnungen bei der Ausführung der hier besprochenen Bestimmungen unterstreichen wollen.

Alle Diagramme wurden mit Eisenantikathode aufgenommen. Der Filmdiameter war 50 mm. In den Tabellen bezeichnet I die Intensität, $4a$ den Abstand zwischen zwei symmetrisch liegenden Linien. Q Quarz, K Kaolinit, M Muscovit.

---

1) Hadding, A. De röntgenografiska apparaterna och deras användning. Lund 1921.

1.			2.			3.			4.		
I	4 *a*	Mineral	*I*	4 *a*	Mineral	*I*	4 *a*	Mineral	*I*	4 *a*	Mineral
4	32,2	*Q*	4	39,4	*K*	4	29,8	*Q*	1	29,6	*Q*
4	38,8	*K*	5	42,0	*K*	1	32,0	*Q*	4	32,5	*Q*
4	41,6	*K, Q*	4	45,8	*K*	7	38,6	*K*	1	40,9	*M*
1	43,6	*Q*	2	65,6	*K*	6	41,4	*K, M, Q*	1	50,3	*M, Q*
4	45,4	*K*	3	68,5	*K*	7	44,8	*K*	4	53,6	*M, Q*
1	46,6	*Q*	4	73,8	*K*	5	46,8	*Q*	3	65,2	*M, Q*
4	49,6	*Q*	4	81,0		2	52,8	*M, Q*	3	70,9	*Q*
2	53,6	*Q*	1	85,0	*K*	5	63,9	*K, M, Q*	3	72,8	*M, Q*
3	58,6	*Q*	3	88,0		3	68,0	*K*	1	76,2	*Q*
2	64,2	*K, Q*	2	93,4		1	70,0		1	78,0	*Q*
3	67,4	*K*				4	73,8	*K, M, Q*	5	80,8	*Q*
4	70,4	*Q*				3	82,5	*M*	1	83,4	*M*
3	73,0	*K*				2	85,4	*K*	3	87,5	*M, Q*
5	80,4	*Q*				1	87,0	*M, Q*	1	91,3	*M, Q*
2	87,3	*Q*				2	91,8	*M, Q*	1	96,9	*Q*
1	90,4	*Q*				1	95,8	*Q*	2	99,0	*Q*
1	92,8	*Q*							1	102,4	*Q*
2	96,0	*Q*							4	113,6	*Q*
3	98,2	*Q*							1	116,7	*Q*
3	101,5	*Q*							3	121,1	*Q*
4	112,3	*Q*							3	129,4	*Q*
2	119,3	*Q*									
2	122,7	*Q*									
2	128,0	*Q*									

5.			6.			7.					
I	4 *a*	Mineral	*I*	4 *a*	Mineral	*I*	4 *a*	Mineral	*I*	4 *a*	Mineral
3	41,5	*M*	2	41,8	*M*	4	29,8	*Q*	4	90,5	*Q*
3	44,4	*M*	2	45,0	*M*	8	32,7	*Q*	3	93,2	*Q*
2	49,8	*M*	1	50,3	*M*	4	43,2	*Q*	7	96,4	*Q*
4	54,0	*M*	2	54,0	*M*	3	47,2	*Q*	8	98,5	*Q*
5	65,5	*M*	3	65,8	*M*	3	50,3	*Q*	6	101,9	*Q*
8	72,6	*M*	4	73,0	*M*	4	54,0	*Q*	8	113,0	*Q*
4	82,5	*M*	3	83,5	*M*	8	59,9	*Q*	3	116,5	*Q*
6	87,0	*M*	2	87,5	*M*	4	64,9	*Q*	8	120,0	*Q*
3	91,7	*M*	2	91,7	*M*	7	71,5	*Q*	8	123,0	*Q*
2	107,3	*M*	1	108,5	*M*	2	75,5	*Q*	8	128,7	*Q*
						9	80,9	*Q*	8	139,0	*Q*
						2	87,4	*Q*			

Erklärung der Tabellen.

1. Dunkelgrauer, feuerfester Ton. Rhät-lias. Höganäs.
2. Feinstes Schlämmprodukt vom obigen Ton. Höganäs.
3. Kaolin, geschlämmt. Ifö.
4. Roter Ton. Silur. Ramsåsa.

5. Feinstes Schlämmprodukt eines weißen Tons, in schwarzen Tonschiefern eingebettet. Ordovicium. Tommarp.
6. Muskovit, großblättrig. Ostindien.
7. Quarz. Mittelwert mehrerer Diagramme.

Die angeführten Werte sind nicht mit Rücksicht auf die Dicke des Präparats korrigiert (vgl. Hadding, Centralbl. f. Min. 1921, S. 631). Unebenheiten des Films und eine weniger genaue Zentrierung des Präparats können die Identifizierung der Diagrammlinien erschweren. Diese erfolgt immer am leichtesten, wenn wir die Diagramme mit einander vergleichen, so wie Fig. 1 zeigt. Die Diagramme sind hier graphisch dargestellt. Die Diagrammlinien sind mit längeren oder kürzeren, geraden Linien markiert, die untereinander den gleichen Abstand haben wie die Linien auf dem Film. Die Länge der Linien der graphischen Tabelle sind proportional zu der Intensität der Diagrammlinien. Durch diese Methode haben wir eine Möglichkeit, die Diagramme im großen zu vergleichen, und wir können unmittelbar und sicher entscheiden, ob ein gewisses Salz (Mineral usw.) im Präparat enthalten ist oder nicht. Wir können durch diesen Vergleich die Bedeutung und oft auch die Ursache eventueller Unregelmäßigkeiten in den Linienabständen beurteilen. In den hier angeführten Beispielen haben diese Unregelmäßigkeiten ihren Grund in einem etwas wechselnden Filmdiameter, in einer weniger genauen Zentrierung des Präparats oder auch in einem Zusammenfließen von nahe aneinanderliegenden Linien.

Erklärung der Fig. 1.

Graphische Zeichnungen von Debye-Diagrammen.

1. Quarz.
2. Löß. Unbekannter Fundort. Deutschland.
3. Muskovit. Ostindien.
4. Feinstes Schlämmprodukt von weißem ordovizischem Ton. Tommarp, Skåne.
5. Quarz (ungestrichelte Linien) und Muskovit (gestrichelte Linien).
6. Roter Ton. Silur. Ramsåsa, Skåne.
7. Quarz (ungestrichelt) und Kaolinit (gestrichelt).
8. Feuerfester Ton. Rhät-lias. Höganäs, Skåne.
9. Kaolinit (feinstes Schlämmprodukt von kaolinisiertem Feldspat).
10. Feinstes Schlämmprodukt von feuerfestem Ton (= Nr. 8). Höganäs, Skåne.

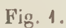


Fig. 1.

V. Über die Symmetrie des α-Schwefels.

Von

V. Rosický in Brno.

(Mit 4 Textfiguren und 1 Tafel [Tafel I].)

Die kristallographische Zugehörigkeit des α-Schwefels war lange Zeit unsicher. Trotzdem ein großer Teil der Kristalle mit der rhombisch-dipyramidalen Symmetrie gut übereinstimmte, waren dennoch auch solche Kristalltypen wohlbekannt, welche durch ihre morphologische Ausbildung zur rhombisch-disphenoidischen Abteilung gehörten.

Der erste, der sphenoidische Schwefelkristalle beschrieben und gemessen hat, war G. v. Rath[1]). Seine Kristalle, die aus dem grauen Mergel von Racalmuta in Sizilien stammten, erhielt er aus der Sammlung des Direktors Stöhr zu Comitini. G. v. Rath sagt von diesen Kristallen: »Diese Schwefelkristalle aus den Gruben von Racalmuta sind wahrscheinlich das einzige bisher bekannte Beispiel eines natürlich vorkommenden herrschenden Tetraeders. Das Schwefeltetraeder ist die hemiedrische Form des gewöhnlich nur untergeordnet auftretenden Oktaeders $s = (a : b : \frac{1}{3}c)\ \frac{1}{3}P$.«

Nach der Fig. 22, Taf. 2 herrscht die Form $\{113\}$, während $\{1\bar{1}3\}$ nur in kleinen, schmalen Facetten ausgebildet ist. Die Flächen der Grundpyramide p sind schmal, in beiderlei Oktanten gleich groß. Der Beschreibung nach sind die Flächen $s\{113\}$ glänzend, so daß der Autor auf denselben eine Messung unternehmen konnte, während $\{1\bar{1}3\}$ matt war.

Ein anderer Typus disphenoidischen Schwefels ist von V. v. Zepharovich[2]) beschrieben und abgebildet worden. Seine Kristalle stammten aus Cianciana. Die herrschende Form derselben ist die disphenoidisch ausgebildete Grundpyramide $p\{1\bar{1}1\}$. In den Oktanten des rechten sowie des linken Disphenoides findet man schmale Flächen der Form s.

---

1) Pogg. Annalen 1874, Erg.-Bd. 6, 354; Taf. 2, Fig. 22. Nach V. J. Vernadskij war Maravigna der erste, der hemiedrische Schwefelkristalle im Jahre 1838 abgebildet hat, ohne jedoch irgendwelche Messungen anzuführen.

2) Lotos 1876, 7.

P. v. Groth[1]) beschreibt von Racalmuta hemiedrische Schwefelkristalle, deren scheinbar sphenoidisch-hemiedrischer Charakter durch Vorherrschen von 4 Flächen der Pyramide {113} bedingt ist.

Von Lercara erwähnt einen disphenoidischen Habitus der Schwefelkristalle nach *p* A. Kenngott[2]). Die Kristalle stellen folgende Kombination vor: *p*{111}, {1$\bar{1}$1}, *s*{113}, {1$\bar{1}$3}, *n*{011}, *b*{010}, *e*{101}.

A. Johnsen[3]) beschreibt von Girgenti eine Druse von etwa 30 Kristallen, die durchweg sphenoidischen Habitus besitzen; groß ist an denselben *p*{111}, klein sind: *c*{001}, *n*{011}, *s*{113}, *s*{1$\bar{1}$3}; verschwindend klein ist *p*{1$\bar{1}$1}.

Auch von anderen Lokalitäten wurde der sphenoidische Schwefel bekannt. So beschreibt E. Tacconi[4]) natürliche Schwefelkristalle aus Nebida auf Sardinien, von denen einige einen disphenoidischen Habitus besitzen, indem die Flächen der Hauptpyramide *p* in alternierenden Oktanten ungleich groß sind. Ebenfalls die Schwefelkristalle von Poggio Orlando bei Lornano in der Prov. Siena, welche E. Manasse[5]) beschrieben hat, besitzen bei der Kombination *p n b c* einen deutlich disphenoidischen Charakter.

H. Buttgenbach[6]) erwähnt einen disphenoidischen Habitus der Schwefelkristalle von Corphalie bei Huy in Belgien, die auf Galenit angewachsen sind.

Von den Antimongruben bei Kostajnik in Serbien beschrieb A. Šimek[7]) neben den flächenreichen, holoedrisch ausgebildeten Kristallen auch drei Kristalle, die sich durch einen ausgeprägt disphenoidischen Habitus auszeichneten. Die erwähnten Kristalle stellen teilweise eine Kombination von beiden Disphenoiden {111}·{1$\bar{1}$1} vor, teilweise treten dazu noch schmale Flächen von {110} und 101, vereinzelt auch {113} und {115}.

V. J. Vernadskij[8]) führt hemiedrische Schwefelkristalle von der Station Bala Išima an. Die betreffenden Kristalle sind recht flächenreich. Vernadskij, der den Schwefel für disphenoidisch hält, zählt 17 Formen in deren Kombinationen. Den hemiedrischen Charakter verursacht die Ausbildung folgender Formen: {112}, {113}, {115}, {221}, {331}.

Durch Einwirkung von Alkohol auf den schwarzen Ton von Ordala Lund (Kirchspiel Väddö) in Schweden gewann E. Erdmann[9]) künstliche Schwefelkristalle, die A. Hamberg kristallographisch untersucht hat. An

1) Die Mineraliensammlung der K.-Wilh.-Univ., Straßburg 1878, 8.
2) N. Jahrb. f. Min. 1876, 41.
3) N. Jahrb. f. Min. B.-B. 1907, **23**, 313; Ref. Zeitschr. f. Krist. **47**, 659.
4) Ref. Zeitschr. f. Krist. **54**, 203.
5) Ref. Zeitschr. f. Krist. **46**, 477.
6) Ref. Zeitschr. f. Krist. **32**, 644.
7) Rozpravy, Č. Ak. 1909, **18**, No. 28; Ref. Zeitschr. f. Krist. **50**, 639.
8) Bull. des Natur. de Moscou 1902, No. 4, 479; Ref. Zeitschr. f. Krist. **39**, 622.
9) Ref. Zeitschr. f. Krist. **37**, 282.

diesen Kristallen waren die Formen {111} und {1$\bar{1}$3} größer als {1$\bar{1}$1} und {113}. An den Kristallen, die aus dem Tone von Nyåker im Kirchspiel Åkerby gewonnen wurden, sind nur die Grundsphenoide {111} und {1$\bar{1}$1} ausgebildet, wobei das erste vorwaltet. Künstliche disphenoidische Kristalle aus Terpentin erhielt auch Vernadskij (l. c. S. 11); die vorwaltende Form war p.

Einen von den bis jetzt behandelten abweichenden Kristallhabitus beschreibt L. Bombicci[1]) aus der Romagna. Diesem Autor nach ist die Ausbildung der Kristalle nicht hemiedrisch, sondern hemimorph nach der Vertikalachse c'.

Von japanischen Fundorten erwähnt T. Wada[2]) die Schwefelkristalle von Shirane-San, welche einen anomalen prismatischen Habitus besitzen, indem vier alternierende Flächen der Grundpyramide viel größer sind als die übrigen.

Trotzdem der Habitus nicht selten ausgeprägt disphenoidisch war, wurde der Schwefel lange Zeit gewöhnlich für holoedrisch gehalten, und die morphologischen Abweichungen von der holoedrischen Ausbildung wurden als Wachstumsunregelmäßigkeiten erklärt. So schreibt P. v. Groth in seinem monumentalen Werke[3]): »rhombisch bipyramidal (natürliche Kristalle sind zuweilen auffallend bisphenoidisch ausgebildet)«. Für disphenoidische Symmetrie auf Grund der morphologischen Ausbildung der Kristalle hat sich V. J. Vernadskij[4]) ausgesprochen und nach ihm A. Johnsen[5]) und A. Šimek[6]). Auch H. Buttgenbach[7]) äußert sich in ähnlichem Sinne. E. S. Dana[8]) läßt in seinem Lehrbuche die Möglichkeit der hemiedrischen Symmetrie zu.

Die Ätzfiguren, deren Untersuchung bei der Lösung der Frage mithelfen könnte, waren selten beschrieben; und wo sie in der älteren Literatur erwähnt wurden (Bombicci), kann man aus derselben kein Urteil über die Symmetrie des Schwefels ziehen. Ebenfalls kann man diese Frage nicht auf Grund der von T. Wada[9]) beschriebenen Ätzgrübchen von Shirane-San in Japan lösen. Die erwähnten Ätzgrübchen sitzen auf den Flächen der Grundpyramide und sind unsymmetrisch, stärkekörnerähnlich. Dreieckige Ätzgrübchen finden sich nach demselben Autor auf den Kristallen von Yatsukōda-Yama; ähnliche, dreieckige Vertiefungen beschreibt S. J. Shand[10])

---

1) Ref. Zeitschr. f. Krist. **28**, 198.

2) Minerals of Japan 1904, 5.

3) Chemische Kristallographie, I, 1906, 26.

4) l. c.

5) l. c. Nach Johnsen hält auch Miers in seinem Lehrb. v. J. 1902 den Schwefel für sphenoidisch.

6) l. c.

7) Les minéraux et les roches, 2. éd. 1919, 235.

8) System of Mineralogy, 6. ed. 1911, 9.

9) l. c.

10) Min. Mag. 1910, **15**, 403; Ref. Zeitschr. f. Krist. **52**, 93.

aus der Kohlengrube Emily, Armiston, Midlothian, ohne etwas näheres über die Orientierung derselben anzugeben. Für die hemiedrische Symmetrie des Schwefels spricht die Streifung, welche auf der Basisfläche der belgischen Kristalle H. Buttgenbach beschreibt. Die Streifung geht einer der Kanten {001}:{110} parallel, was allerdings mit der holoedrischen Symmetrie nicht in Einklang steht.

Ausführlich beschreibt natürlich geätzte Schwefelkristalle G. Aminoff[1]. Sein Material stammte aus der Solfatara Bellisio in Italien. Die Ätzgrübchen auf den Flächen p {111}, die er festgestellt hat, sind unsymmetrische kleine Vertiefungen, in denen vier abgerundete, winzige Flächen ausgebildet sind; eine derselben ist größer als die übrigen. Auf den Pyramidenflächen sind die Ätzgrübchen so orientiert, daß ihre längste Kante parallel mit der Kante {111}:{01$\bar{1}$} geht; die Anordnung der Ätzgrübchen ist in vollkommener Übereinstimmung mit der holoedrischen Symmetrie. Aus diesem Grunde betrachtet Aminoff den α-Schwefel als rhombisch-dipyramidal. Interessant bleibt nur die Orientierung der Ätzgrübchen auf der Fläche ($\bar{1}\bar{1}$1), die verschieden ist von der Orientierung der übrigen Flächen: die längste Kante geht parallel zur Kante ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). Die Ursache dieser anomalen Lage der Ätzgrübchen ist nicht klar.

Natürliche Ätzung der Schwefelkristalle führt auch St. Kreutz[2] von Swoszowice an. Von diesem Autor wurden natürlich entstandene Ätzfiguren von unsymmetrischer Form auf {011} beobachtet. Auf Grund dieser Beobachtung reiht Groth[3] den Schwefel in die disphenoidische Abteilung ein.

Einen optischen Beweis der Zugehörigkeit des Schwefels zu dieser Abteilung strebte A. Johnsen[4] an, der auf einer senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Platte eine Zirkularpolarisation umsonst festzustellen sich bemühte.

Ein Versuch zur Lösung der Frage über die Symmetrie des Schwefels ist auch diese Abhandlung. Ich untersuchte die Kollektion der Schwefelkristalle der schönen Privatsammlung des Dr. E. Burkart in Brno, indem ich eine erhöhte Aufmerksamkeit den angeätzten Kristallen widmete. Herrn Dr. Burkart, der mir sein Material in liebenswürdiger Weise zur Disposition stellte, spreche ich an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank aus.

Aus der Kollektion wurden 4 angeätzte Kristalle ausgelesen, die beste Reflexe lieferten, und einer kristallographischen Untersuchung unterworfen. Das Resultat war bei allen diesen Kristallen in der Hauptsache gleich. Ihr

---

1) Arkiv für kemi, mineralogi och geologi 1919, VII, Nr. 17, 2.

2) Ref. N. Jahrb. f. Min. 1918, 130. Über die Ätzfiguren an den Schwefelkristallen von Truskawice siehe Ref. N. Jahrb. f. Min. 1917, I, 274.

3) Elemente der phys. u. chem. Kristallographie 1921, 153.

Habitus war dipyramidal, ihre Ausbildung etwas verzerrt nach einer Kante $c:p$. Keiner der Kristalle war von sphenoidischer Ausbildung.

Der Kristall Nr. 1 stammt von der Miniera Giona bei Caltanisetta in Sizilien. Auf demselben waltet die Basisfläche c vor; neben dieser sind noch folgende Formen ausgebildet: $p\{111\}$, $s\{113\}$, $n\{011\}$.

Die morphologische Ausbildung der Kristalle bietet keinen Grund zur Annahme einer anderen Symmetrie als der holoedrischen. Die Größe des Kristalles ist: abc[1]) = 27, 25, 10 mm. Betrachten wir die Pyramidenflächen des Kristalles näher, so erkennen wir, daß sie in zwei Gruppen zerfallen: in einer Gruppe der Flächen, die einem (rechten) Disphenoid angehören, finden wir p und s ziemlich stark geätzt und matt; die Kombinationskanten $c:s$ und $s:p$ sind gerundet, so daß s eigentlich einen allmählichen Übergang zwischen s und p bildet. In der anderen Flächengruppe, die zum linken Disphenoid gehört, sehen wir beide Flächen p und s weniger geätzt, glatter und glänzender, als es im rechten Disphenoid der Fall ist. Auch die Kombinationskanten [cs] und sp sind ganz scharf, nicht abgerundet.

Dieser Kristall Nr. 1 sitzt mit drei anderen, kleineren, in paralleler Orientierung am Individuum vom dipyramidalen Habitus, dessen Wachstum etwas skelettartig ist. Während dieses Grundindividuum der ganzen Gruppe dunkel ist, indem es zonenartig aus durchsichtigen gelben und undurchsichtigen dunkelbraunen asphalthaltigen Schichten zusammengesetzt ist, sind die parallel angewachsenen Kristalle rein gelb und durchsichtig. An denselben kann man beobachten, daß die Flächen der größeren bzw. der kleineren Löslichkeit untereinander parallel sind.

Als Kristall Nr. 2 wurde ein anderer angewachsener Kristall derselben Gruppe gemessen. Der Kristall ist von dipyramidalem Habitus nach p; eine seiner Basisflächen ist klein, die andere größer; schmal sind die Flächen s. Sehr hübsch sind auf diesem Kristalle die zwei durch ihre Löslichkeit verschiedenen Gruppen der Flächen p und s zu unterscheiden.

Die Kristalle Nr. 3 und 4 von derselben Lokalität sind dicktafelig nach der Basis c; daneben kommen noch vor: p, s, u. Die Flächen p und s, die verschiedenen Disphenoiden angehören, unterscheiden sich in ähnlicher Weise wie bei den vorhergehenden Kristallen.

Die Flächen c, p, s, teilweise auch n sind mehr oder minder deutlich angeätzt, und die Ätzgrübchen beweisen durch ihre Form, vorzugsweise aber durch ihre Lichtbilder, unzweideutig, **daß der Schwefel** nicht der rhombisch-dipyramidalen, sondern **der disphenoidischen Klasse angehört.**

Die von mir beobachteten und in den folgenden Zeilen näher betrachteten Ätzgrübchen bestätigen das Urteil von P. v. Groth, daß der Schwefel den Ätzfiguren nach bestimmt zur disphenoidischen Klasse gehört.

1) Bedeutet: in der Richtung der Achse a, b, c.

Meine Messungen habe ich mit dem zweikreisigen Goldschmidt-Goniometer durchgeführt. Die Orientierung der Kristalle war teilweise normal, mit der Basis im Pole, teilweise wurde, wo es nötig war, diejenige Fläche in den Pol gestellt, deren Ätzfiguren untersucht wurden. Bei der Messung benutzte ich in allen Fällen das verkleinernde Linsensystem, als Lichtquelle das Punktsignal, damit die Reflexbilder am schärfsten ausfielen. Auf der Basisfläche $c\{001\}$ sind die Ätzgrübchen gewöhnlich sehr deutlich ausgebildet. Sie waren auch schon beim Durchsehen des Materials mit Hilfe der Lupe auffallend und verrieten die disphenoidische Symmetrie. Die Form der Ätzgrübchen (Fig. 1) ist oblong, verlängert parallel einer Kante, welche die Basis mit den Flächen der schwerer löslichen Sphenoide bildet. Der Orientierung nach bezeichnen wir diese Sphenoide als linke (o', s', p', η' usw.). Die schmale Seite der Ätzgrübchen ist gewendet gegenüber der Kante, welche die Basis mit den Flächen der stärker löslichen Sphenoide bildet und die wir als rechte (o, s, p, η usw.) bezeichnen. Diese kürzere Seite des Ätzgrübchens ist ungefähr senkrecht zur längeren Seite orientiert, sie ist also nicht der Kante $c:p$ parallel.

Fig. 1.

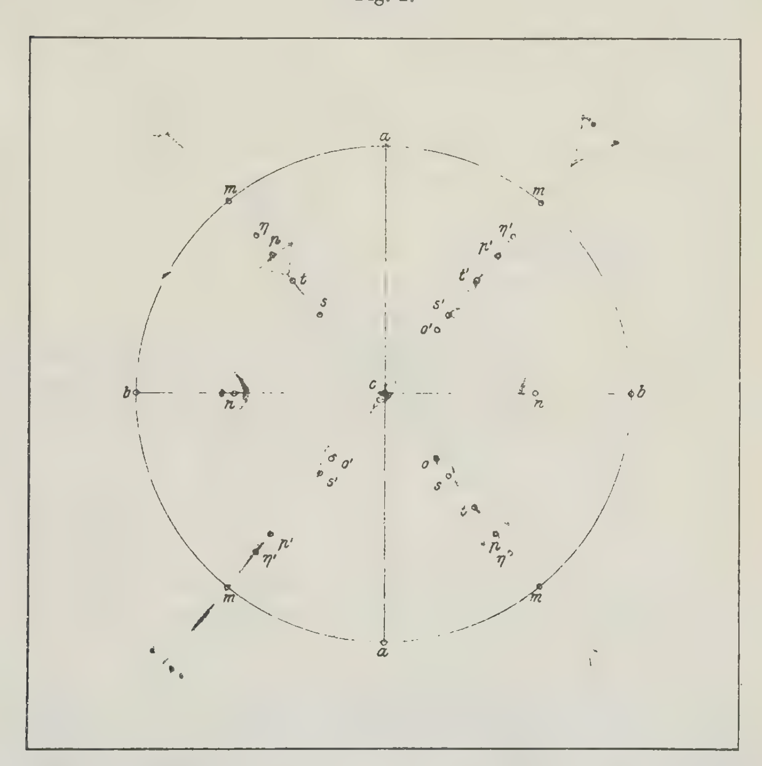
In manchen Fällen sind die Umrisse der Ätzgrübchen an der Basis etwas gerundet, so daß ihre Form eher einer Ellipse ähnlich wird, deren größere Achse parallel der Kante $c:p'$ läuft.

In den Grübchen sind oft keine deutlichen Flächen ausgebildet; hauptsächlich die winzigen, nur mit Hilfe der Lupe sichtbaren Ätzgrübchen sind von einer kontinuierlich gekrümmten Fläche gebildet. Bei den größeren Grübchen sieht man beim Drehen gegen das Licht, daß die krumme Fläche im Innern in vier Facetten zerfällt, von denen zwei sich bei der längeren Seite der Grübchen in der Zone $[c:p']$ befinden, während zwei andere, die bei den kürzeren Seiten liegen, ungefähr in senkrechter Lage zu jenen orientiert sind. Beide Facetten bilden keine scharfen Kanten, vielmehr gehen sie allmählich ineinander über.

Bei den größeren Ätzgrübchen der Basisflächen wurde oft bemerkt, daß die Facetten in zwei Etagen erscheinen, wie es in der Fig. 1 abgebildet ist. Dabei sind die Facetten, die sich an den schmäleren Enden der Ätzgrübchen in der Nähe des Bodens befinden, steiler als diejenigen, welche näher bei der Mündung der Grübchen liegen.

Das Reflexbild der Basisfläche (Fig. 2, 3) beweist sehr deutlich die Unsymmetrie der Ätzgrübchen nach den beiden vertikalen Pinakoiden. Das Reflexbild besteht aus einem System der ineinander eingeschalteten Ellipsen, die mit ihrer längeren Achse der Zone der linken Sphenoide parallel gehen. In dieser Zone läuft aus dem elliptischen Reflex ein Lichtzug aus, der jedoch die Reflexe der sphenoidischen Flächen nicht erreicht. Die elliptische Form der Reflexe belehrt uns, daß die Facetten bei den längeren Seiten der Grübchen (in der Zone der linken Sphenoide) steiler sind als diejenigen,

Fig. 2.



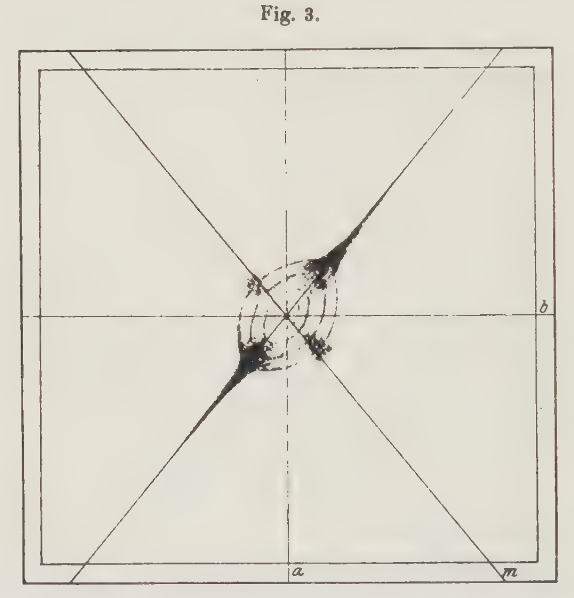
die bei den kürzeren Seiten der Grübchen liegen. Der längere Durchschnitt größter Ellipsen beträgt etwa 5°—6°, der kürzere etwa 4°. Auch ein Übergang der elliptischen Reflexe in rhombische, in der Zone $[cp']$ verlängerte Form wurde stellenweise beobachtet.

In der Richtung der kürzeren Diagonale des elliptischen Reflexbildes beobachten wir zwei kurze, am Ende sich verbreitende Reflexzüge, die eher verschwommenen Lichtfeldern ähnlich kommen. Sie entsprechen den bei den kürzeren Seiten der Ätzgrübchen liegenden Facetten. Wegen der geringen Schärfe der Reflexe kann man über ihre Orientierung und über die Zone,

in welcher sie liegen, nichts Bestimmtes sagen; man sieht nur, daß sie gewiß nicht in der Zone der rechten Sphenoide liegen, sondern beiläufig senkrecht zur Zone der linken Sphenoide orientiert sind. Die stereographische Projektion des Gesamtbildes Fig. 2 zeigt anschaulich die Orientierung des Reflexbildes der Basis gegenüber den anderen Reflexzügen des Kristalles; dasselbe zeigt auch die gnomonische Projektion der Tafel I. Um die Details des basalen Reflexes deutlicher zu machen, dazu dient das gnomonische Bild Fig. 3, das in größerem Maßstabe gezeichnet wurde.

Auf den Flächen der Grundsphenoide sind die Ätzgrübchen sehr charakteristisch. Sie erlauben, beide Disphenoide voneinander zu unterscheiden.

Fig. 3.



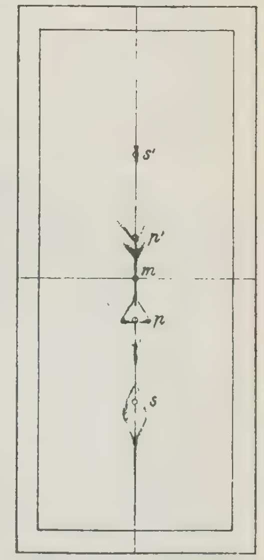
Ist der Kristall nur schwach angeätzt, wie es bei dem Kristall Nr. 2 der Fall ist, so sind die Flächen des linken Disphenoides p' (sowie auch der Basis c) glatt und glänzend, fast ohne Spur einer Ätzung, während die Flächen des rechten Disphenoides p deutliche, viereckige, dem Augenmaß nach rechtwinklige Atzgrübchen an sich tragen (Fig. 1). Auf dem Kristall Nr. 2. sind die einzelnen (nicht zahlreichen) Ätzgrübchen bis 2 mm groß. Sie sind recht ähnlich den Ätzgrübchen der Basis; ihre längere Kante läuft der Kombinationskante $p:c$ parallel, die kürzere steht dazu beiläufig senkrecht. Ähnlich wie bei den Ätzgrübchen der Basis kann man auch in der Seitenbegrenzung dieser Ätzgrübchen des rechten Disphenoides (wenn beide groß genug sind) die Facetten in zwei Etagen sehen. Die Erscheinung ist deutlicher bei den kürzeren Seiten der Ätzgrübchen als bei den längeren.

Am Boden der großen Ätzgrübchen des Kristalles Nr. 2 sieht man mehrere, sehr kleine Ätzfiguren von gleicher Orientierung. An allen übrigen Kristallen sind die Ätzgrübchen bedeutend kleiner als am Kristall Nr. 2, indem sie nur einige Zehntelmillimeter messen.

Das Reflexbild des rechten Disphenoides besteht aus zwei Lichtzügen (Fig. 2, 4, Tafel I). Der eine derselben, schärfer und lichtstärker, zieht sich genau in der Zone [*cpm*]. Der andere, welcher durch den Projektionspunkt *p* durchgeht, ist kürzer und lichtschwächer bis verschwommen; er geht, hauptsächlich an seinen Enden, in lichtschwache Felder über. Dieser kürzere Lichtzug steht zur Zone [*cpm*] beiläufig senkrecht; seine Enden sind vom Punkte *p* etwa 5°—6° entfernt. Die Ecken zwischen beiden Reflexzügen sind oft vom lichtschwachen, verschwommenen Felde rhombischen Umrisses ausgefüllt.

Bei stärkerer Ätzung betrachten wir auf den *p*-Flächen komplizierte Ätzformen, in denen oft die Ätzgrübchen, wie sie beschrieben wurden, undeutlich werden bis verschwinden. An ihre Stelle oder auch neben denselben treten verwickelte Grübchen und Riefen, deren Flächen in unwichtigen Zonen liegen; dabei sind dieselben in der Zone [*pc*] zart gestreift. Bei solcher starker Ätzung verlieren die Flächen ihren ebenflächigen Charakter; sie werden ausgewölbt, ihre Oberfläche wird gebildet von krummen, gerieften Facetten, die in ungeraden Graten zusammentreffen. Das Reflexbild auch dieser stark geätzten Flächen *p* ist im ganzen dasselbe, wie wir es bei den typischen Ätzgrübchen erkannt haben; nur treten in demselben zu den beiläufig sich rechtwinklig kreuzenden Lichtzügen, wie früher schon beschrieben, noch gewöhnlich sehr lichtschwache, in ihre Umgebung sich verlierende Züge, welche um die Projektionspunkte *p* eine rhombische Umrahmung bilden. Das ganze Reflexbild ist gut aus der stereographischen Projektion Fig. 2 zu ersehen. Die gnomonische Projektion Fig. 4 ist so gezeichnet, daß der Kristall mit seiner (nicht existierenden) Prismenfläche in Pol gestellt wurde, so daß die Reflexbilder beider übereinanderliegenden Sphenoidflächen *p* und *p'* zur Geltung kommen.

Fig. 4.



Das rhombische Reflexbild liegt mit einer seiner Diagonalen in der Zone [*cpm*] und berührt mit einer seiner Ecken fast die Fläche *f*, während es mit der anderen Ecke in die Nähe von *y* fällt. Die Lichtzüge, die von *η* ausgehen (siehe die Tafel I, das Reflexbild sowie die Projektion auf Pauspapier), laufen ungefähr in den Zonen, die von *η* zu *s* und *s'* der benachbarten Oktanten sich ziehen.

Die Flächen der negativen Sphenoide p' sind immer ebener und glatter, als es bei p der Fall ist. Beim wenig geätzten Kristall Nr. 2 kann man an den Flächen erst unter einer starken Lupe winzige Ätzgrübchen sehen. Bei den stärker geätzten p'-Flächen erscheinen kleine Ätzgrübchen, die einen gleichschenklig-dreieckigen Umriß haben und mit ihrer Basis parallel der Kante $p':c$ orientiert sind. Die Umrisse der Ätzgrübchen sind oft gerundet, so daß dieselben eher Kreissegmenten ähnlich werden. Die Ätzgrübchen sind von drei Facetten gebildet, von denen eine (bei der Basis der Grübchen) sich in der Zone $[cp'm]$ findet, die anderen an den Seiten der Ätzgrübchen in den Zonen, wie es scheint, $[p'v]$ und $[p'u]$ liegen. Parallel mit diesen zuletzt erwähnten Seitenfacetten gehen auch Riefen, deren Flächen zart in der Zone $[p'c]$ gestreift sind. Durch das Punktsignal entsteht ein Reflexbild, das aus einem Lichtzuge in der Zone $[cp'm]$, einem etwa in der Zone $[p'v]$ und einem in der Zone $[p'u]$ besteht (Tafel I). Die beiden letztgenannten Lichtzüge, die aus p' ausstrahlen, sind ziemlich kurz und lichtstark. Ähnliche, obschon minder regelmäßige Lichtzüge gehen aus η' bzw. aus dem ganzen Zonenstück $p'\eta'$ aus; ihre Richtung entspricht jedoch ganz unwichtigen Zonen.

Um die Richtung der Lichtzüge, die aus p' ausstrahlen, in den oben angegebenen Zonen zu bestätigen, wurde eine dieser Flächen in Pol gestellt und ein Lichtzug nach dem anderen mit dem Okularfaden des Fernrohres parallel gestellt. Auf dem Vertikalkreise wurde so ein Winkel von etwa 62° gemessen; der berechnete Winkel der Zonen $[p'u]$ und $[p'v]$ beträgt 63° 48'. Selten spielt in den Reflexzügen die Form f' eine Rolle; als Fläche wurde sie nicht beobachtet. Aus der Position f' gehen ähnliche Lichtzüge aus wie aus p' und η' (Fig. 2).

Die schmalen Flächen s (rechtes Sphenoid) sind stärker, die s' (linkes Sphenoid) schwächer geätzt. Die Kanten sc pflegen ganz gerundet zu sein, jedoch die gerundete Fläche ist so matt, daß sie im Goniometer keinen Lichtzug bildet. Es gibt also keinen Zusammenhang zwischen den Reflexen der Basisfläche c und des rechten Disphenoides s. Zwischen c und s' ist eine scharfe Kante vorhanden; der Lichtzug der Basis in der Zone $[cp']$ kommt jedoch oft in die Nähe des Lichtzuges der linken Disphenoide.

Die Ätzfiguren auf s und s' sind niemals typisch ausgebildet, auch in dem Falle, wenn die Flächen deutlich geätzt sind; ihre Form kann man nicht gut unterscheiden. Ähnlich ist es auch mit den Ätzfiguren des Brachydomas n. Die Reflexe von s und s' sind jedoch charakteristisch. Bei s bemerken wir bei allen gemessenen Kristallen, daß der Lichtzug, der sich von p zu s zieht, sich vor der Fläche s in zwei elliptisch sich krümmende Lichtzüge verdoppelt; hinter dem Punkte s, etwa bei o, vereinigen sich wieder beide Lichtzüge. Bei den Reflexen von s' bemerken wir mehr oder

minder deutliche, immer lichtschwache und sehr kurze Lichtzüge, die einen scharfen Winkel miteinander bilden und von s' ausstrahlen.

Die Reflexe von n wurden nur einmal deutlicher beobachtet. Sie haben eine Form von halbmondähnlichem Zuge, der zwischen n und w sich befindet; seine Enden berühren die Zone $[np]$ bzw. $[np']$. In einem Falle wurde ein schwacher Lichtzug in der Zone $[cb]$ beobachtet; ein ziemlich lichtstarkes Ende desselben befand sich an der Stelle der Form n, das andere verbreitete sich (ungefähr in der Poldistanz von 66°) in lichtschwaches Reflexfeld (Tafel I).

Die gnomonische Projektion (Tafel I) sowie die stereographische Projektion (Fig. 2), die auf Grund der Messung des Kristalles Nr. 1 konstruiert wurden, beweisen ohne Zweifel, daß die Anordnung der Reflexe von p und p' im vollen Einklang mit der disphenoidischen Symmetrie steht. Hauptsächlich in der stereographischen Projektion tritt diese Symmetrie deutlich auf, da es mit dem zweikreisigen Goldschmidt-Goniometer möglich war, auch die Reflexe der unteren Sphenoidflächen teilweise zu messen und mit Hilfe des Goldschmidt-Wrightschen Transporteurs in die Projektion einzutragen. Den Zusammenhang zweier untereinanderliegenden Disphenoidflächen zeigt uns die gnomonische Projektion Fig. 4.

Ein auffallendes Kennzeichen der Ätzgrübchen sowie der Reflexe der Basis und der Disphenoide ist ihre Pseudosymmetrie. Die Reflexe der Basis sind scheinbar symmetrisch nach der Ebene der Zone $[cp']$ sowie der dazu senkrechten Ebene. Die Reflexe der rechten Disphenoide sind pseudosymmetrisch nach der Ebene der Zone $[cp]$ und der dazu senkrechten, durch p durchgelegten Ebene; die Reflexe der linken Disphenoide sind pseudosymmetrisch nach der Ebene der Zone $[cp']$.

Außer den Ätzfiguren sind an manchen Schwefelkristallen auch Ätzhügel beobachtet worden. Ihr Umriß ist rhombisch, parallel mit den Kanten cp und cp'; oben tragen sie kleine Flächen $c\{001\}$, an den Seiten gekrümmte, in den Zonen $[cp]$ bzw. $[cp']$ liegende Flächen. Gewöhnlich waren diese gekrümmten Flächen vollkommen matt, so daß sie keinen Reflex gegeben haben. In einem Falle waren die Ätzhügel glänzend, ihr Reflex ziemlich lichtstark. Derselbe bestand aus einem kreisförmigen Lichtzug, von dem in die Zonen $[cp]$ und $[cp']$ vier verschwommene lichtfelderähnliche Reflexzüge ausstrahlen. Weder die morphologische Beschaffenheit der Ätzhügel, noch die Form der Reflexe spricht gegen die Holoedrie des Schwefels. In der Literatur finden wir bei G. v. Rath[1]) eine Erwähnung über die lichtgelben Hügelchen, die an dunkelgefärbten Schwefelkristallen von Racalmuta ansetzen. Die Hügelchen sind von denselben Flächen begrenzt (c, p, s, n) wie die Kristalle, an denen sie ansetzen. Es handelt sich da-

1) l. c. S. 355.

bei, wie man sieht, um Wachstumerscheinungen; G. v. Rath sieht in denselben einen Beweis eines unterbrochenen und wieder beginnenden Wachstums.

Man kann nun fragen, welche Form die künstlichen, durch verschiedene Ätzmittel bewirkten Ätzfiguren des Schwefels haben und welche die Form ihrer Reflexe ist; weiter wäre wichtig zu wissen, ob man an den verschiedenen Disphenoidflächen durch künstliche Ätzung auch verschiedene Ätzfiguren bekommt, wie es bei den natürlichen Ätzfiguren der Fall ist. Es ist bemerkenswert, daß über diese Versuche in der Literatur so wenig nachzulesen ist. Vernadskij[1]) bemerkt in seiner Arbeit über α-Schwefel allerdings, daß sich mit den natürlichen sowie künstlichen Ätzfiguren des Schwefels S. P. Popov beschäftigt, jedoch ist es mir vollkommen unbekannt, daß eine solche Arbeit erschienen wäre. Die Notwendigkeit, Ätzversuche an Schwefelkugeln durchzuführen, betont auch Aminoff[2]). Im Institute des Verfassers werden diese angeführten Fragen weiter verfolgt, und man kann hoffen, daß auch nach der Seite des künstlichen Ätzens das Problem der Symmetrie des Schwefels gelöst wird.

Mineralogisches Institut der Masaryk-Universität,
Brno (R. Č. S.), Januar 1923.

---

1) l. c. pag. 11, Anm. 3.
2) l. c. S. 58, sep.

VI. Kaolinisierung und Verkieselung als Verwitterungsvorgänge in der Namibwüste Südwestafrikas.

Von

Erich Kaiser in München.

Nicht selten liest man, daß die Wüstengebiete ausgezeichnet seien durch ihre geringe chemische Verwitterung. J. Walther[1]) bringt viele Beweise für chemische Umwandlung, hält aber die chemische Verwitterung immer wieder für nebensächlich. Selbst P. Niggli[2]) meint in seinem für die chemische Geologie so ausgezeichneten Lehrbuche: »Im ariden Klima tritt infolge des Wassermangels die chemische Verwitterung etwas zurück, die Böden sind unfertig entwickelt. Es fehlen Ton und Austauschzeolithe.« G. Wiegner[3]) spricht der Wüste die chemische Verwitterung weitgehend ab, »die Böden sind nicht nur wegen des Wassermangels unfruchtbar«. Dem gegenüber sei erwähnt, daß die Wüste in ungeahnter Üppigkeit blühen kann, wenn nur in geeigneter Folge Niederschläge herunter kommen, weil, entgegen der Wiegnerschen Angabe, reichlich Pflanzennährstoffe infolge Verwitterung in den Wüstenböden vorhanden sind. Darüber belehren viele Angaben. Cholnocky[4]) sagt: »Ein und dasselbe Gestein wird in der Wüste ganz anders zersetzt als unter einer Waldbedeckung. In der Wüste fällt das Hauptgewicht auf die einfache Zertrümmerung und Verstaubung, während in den feuchten Klimaten die chemische Zersetzung der Gesteine, die eigentliche Verwitterung, die Überhand gewinnt.« Passarge wies im Gegensatze hierzu bereits früher scharf auf die weit verbreitete chemische Verwitterung in der Wüste hin[5]), wenn er auch die hydrolytische Spaltung

---

1) J. Walther, Gesetz der Wüstenbildung. 2. Aufl. Leipzig 1912.

2) P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie. Berlin 1920, S. 592.

3) G. Wiegner, Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung. Dresden und Leipzig (Steinkopff) 1918.

4) E. von Cholnocky, Über die für Klimazonen bezeichnenden Bodenarten. Comptes rendus de la première conférence agrogéologique. Budapest 1909, S. 163.

5) S. Passarge, Die Kalahari. Berlin 1904, S. 615 u. f.

der in fast allen Wüstenbildungen vorhandenen zerlegbaren Silikate infolge der geringen Niederschläge noch nicht berücksichtigt, die Verschiedenheit in der Wanderung disperser Kieselsäure im ariden gegenüber dem humiden Klimareiche noch nicht kennt, sondern direkt den salzreichen Gewässern der Wüsten die Hauptrolle bei der chemischen Verwitterung zuspricht und auf angenommene lösliche Silikate besonderes Gewicht legt. Glinka[1]) äußert sich schon sehr richtig dahin, daß man mit der Charakteristik der Wüste von J. Walther, wenn »er die Verwitterungsrinde in der Wüste verneint, nicht gänzlich einverstanden sein kann. Sie ist sicher vorhanden, vielleicht nur anders beschaffen, als Walther haben will«. Andere noch viel weitergehende Äußerungen über das Fehlen chemischer Verwitterung in der Wüste ließen sich noch anführen, doch kann von deren Aufzählung abgesehen werden. Die Betrachtung der chemischen Vorgänge der Mineralbildung und -neubildung muß von den eigenartigen klimatischen Vorgängen in der Wüste ausgehen, wie überhaupt klimatische Vorbedingungen für sekundäre Mineralparagenesen der obersten Erdzone immer mehr beachtet werden sollten. Abgesehen z. B. von der Betrachtung der Oxydations- und Zementationszone, namentlich bei Erzlagerstätten, der Hydrargillit-Diasporbildung bei der Lateritverwitterung, wie von der Auswertung einiger anderer bodenkundlicher Untersuchungen hat man den klimatischen Faktor bei der Mineralneubildung durch chemische Vorgänge von der Oberfläche aus mineralogisch nur wenig beachtet, obwohl es sehr lohnt, die Mineralbildung in den äußeren Erdschichten vom Gesichtspunkte klimatischer Differenzierung zu betrachten. Die dahin gehende Darstellung von Niggli war für ein Lehrbuch der Mineralogie neuartig.

Meine fast fünfjährigen Untersuchungen in der südwestafrikanischen Küstenwüste, der Namib, gaben mir vielfache Gelegenheit, die große Wichtigkeit und Verbreitung weitgehender chemischer Vorgänge in der Wüste zu verfolgen, neben der so oft behandelten, in der südwestafrikanischen Namib auch vorkommenden, wenn auch zurücktretenden Schutzrinde, die von manchen als ein so besonderes Kennzeichen der Wüste immer wieder hervorgehoben wird. Aus meinen vielen Beobachtungen sollen an dieser Stelle nur einige hervorgehoben und dabei zwei Vorgänge besonders beleuchtet werden, um darzutun, daß chemische Verwitterung in der Wüste eine größere Bedeutung hat, als bisher erkannt wurde. Ich sehe dabei an dieser Stelle davon ab, meine Beobachtungen auf andere Wüstengebiete zu übertragen, mir bewußt, daß auch in anderen Wüsten chemische Verwitterung nicht fehlt, daß trotz der Küstennähe die südwestafrikanische Namib keinen so besonders abnormen Fall für chemische Vorgänge in der Wüste darstellt.

---

1) K. Glinka, Die Typen der Bodenbildung. Berlin 1914, S. 148.

Die Namib ist ebenso wie andere Wüsten nicht frei von Niederschlägen. Diese sind selten, treten aber episodisch[1]) mit derartigen Niederschlagsmengen in kurzer Zeit auf, daß wenigstens zeitweise ein Teil der Niederschläge in durchlässigen Gesteinen versickert und entweder wieder nach der Oberfläche aufsteigt oder, bei nur einige Zeit dauerndem Zufluß nach den Versickerungsstellen, zu einem tiefliegenden Grundwasserspiegel absinken kann.

Die nur zeitweise erfolgende Befeuchtung des Untergrundes reicht vollkommen aus, um einmal die löslichen Salze, die z. T. von früheren chemischen Umwandlungen herrühren, umzulagern oder bei Absinken nach der Tiefe dorthin überzuführen. Daneben aber reicht diese Durchfeuchtung, die sich zeitweise zu einer stärkeren Durchsickerung steigern kann, aus, um eine hydrolytische Spaltung der Silikate durchlässiger Gesteine durch das Wasser einzuleiten und durchzuführen. Nicht ohne Bedeutung ist dabei für die Namib — in gleicher Weise auch für andere Wüsten — die Erwärmung infolge der stärkeren Sonnenbestrahlung. Wenn auch nicht die hohe Temperatur, wie ich sie in trockenem Schutte an der Oberfläche bis über 70° beobachtete, in dem durchfeuchteten Boden erreicht wird, so muß doch der Grad der Dissoziation des Wassers auch hier in der Nähe der Oberfläche infolge erhöhter Bodentemperatur eine Rolle spielen. Daraus würde, da die Insolationswirkung auch hier nicht weit in die Tiefe dringt, eine nahe der Oberfläche besonders starke chemische Einwirkung zu folgern sein. Aber darüber hinaus ist auch die chemische Verwitterung in der Tiefe eine nicht unbeträchtliche, kann sogar bei gut durchlässigem Gestein oder Nebengesteine stellenweise Beträge der Mächtigkeit erreichen, wie wir sie nur von wenigen Stellen aus den regenreichen gemäßigten Zonen kennen.

Die Verwitterung eines camptonitisch-monchiquitischen Ganggesteines.

Die gefalteten Schichten der Namaformation (? Cambrium) werden durchbrochen von mehreren Intrusionen von Syeniten mit einer mannigfaltigen Ganggefolgschaft von syenitischen, porphyrischen und aplitischen, von bostonitisch-tinguaitischen und camptonitisch-monchiquitischen Gesteinen. Die Ausbisse dieser Gänge sind an den einen Stellen außerordentlich frisch, dicht daneben aber oft tiefgründig chemisch verwittert. Das hängt ab in erster Linie von der Wasserdurchlässigkeit des Nebengesteins,

---

[1]) E. Kaiser, Was ist eine Wüste? Mitt. d. geographischen Gesellschaft in München 1923. (Im Druck.)

— Abtragung und Auflagerung in der Namib, der südwestafrikanischen Küstenwüste. Geologische Charakterbilder. 27./28. Heft. Berlin (Bornträger) 1923.

stellenweise aber auch von der Klüftung der Gangausfüllung. Bei dem häufigen Wechsel in der Beschaffenheit des Nebengesteines in den, einem kristallinen Untergrunde eingemuldeten, wechselnden Horizonten von Konglomeraten, dünnschichtigen Dolomiten, Kalk- und Tonschiefern, Quarziten und Arkosen, bändrigen und massigen Dolomiten, mit immer wieder vorhandenem schiefrigem Zwischenmittel, ist eine immer wieder andersartige Wasserdurchlässigkeit und damit ein stets wechselnder chemischer Angriff des von dem Nebengesteine in die Gangausfüllung eintretenden Wassers leicht erklärbar. Die Tiefgründigkeit dieser Umwandlungen ist dadurch belegt, daß ich beim Abteufen eines Schachtes auf der Springbockfläche des östlichen Pomonagebietes (etwa 66 km südsüdöstlich von Lüderitzbucht) feststellte, daß das an der Oberfläche tonig-speckig verwitterte camptonitisch-monchiquitische Ganggestein bei 26 m Teufe noch keinen Übergang in frisches Gestein erkennen ließ. Leider mußte bei 26 m das Abteufen des Schachtes abgebrochen werden. Bei Bogenfels (95 km [100 km Bahnlinie] südsüdöstlich von Lüderitzbucht) zeigte ein anderer Gang bei 17 m Teufe noch keinen Übergang in frisches Gestein. Das könnte schon genügen, um die Tiefgründigkeit chemischer Verwitterungsvorgänge auch in diesem reinen Wüstengebiete darzutun. Ganz allgemein gilt für dieses, wie für manches andere Wüstengebiet, daß die Tiefgründigkeit der Verwitterung außerordentlich stark wechselt.

Noch interessanter aber sind die Erscheinungen an einem Camptonitgange im südlichen Pomonagebiete. Dieser Gang ist zuerst von Percy A. Wagner[1]) aus dem Hexenkessel erwähnt worden. Die Untersuchungen von Dr. W. Beetz und mir haben dargetan, daß es sich um einen Gangschwarm camptonitisch-monchiquitischer Gangtrümer handelt, die von der Küste aus, mit vielfachem Auskeilen und Wiederansetzen, mit mannigfachen dünnen und metermächtigen Gangtrümern, etwa 9 km landeinwärts zu verfolgen sind. Während Percy A. Wagner nur das frische Gestein im Hexenkessel beobachtete, zeigte sich uns bei diesen, wie bei vielen anderen Gängen, ein sehr starker Wechsel in dem Erhaltungszustande. Während an der einen Stelle die Windkorrasion die geringen Produkte der Oberflächenverwitterung immer wieder fortschleift oder noch häufiger Deflation sie abhebt, ist wenige Meter daneben das ganze Gestein tiefgründig in ein weiches erdiges Verwitterungsmaterial umgewandelt, während wieder wenige Meter weiter entfernt das frische Gestein zutage ausstreicht. Das ist eine Folge des Faltenbaues in diesem Gebiete und damit der ganz verschiedenartigen Wasserdurchlässigkeit in den einzelnen Horizonten des Nebengesteines. Das Gestein der Camptonit- bzw. Monchiquitgänge ist porphyrisch, in

---

1) Percy A. Wagner, The origin of the German South-West African Diamonds. Transact. geol. soc. S. Africa 1910, **13**, 56—60.

unserem besonderen Beispiel grobporphyrisch. Aus dem frisch dunkeln, schwärzlichen Gesteine leuchten zahlreiche schwarze Hornblendekristalle heraus, weniger häufig, aber stellenweise doch in großer Zahl, manchmal sogar überwiegend, ebenfalls idiomorphe Olivinkristalle, neben selteneren Biotittäfelchen und auch schon makroskopisch sichtbaren Apatiten. (Die Apatite sind in anderen frischen und verwitterten Monchiquiten bzw. Camptoniten unseres Gebietes [in beiden frisch] sehr viel reichlicher als in dem hier besonders herangezogenen Beispiele.) Aus dem frischen Gesteine gelingt es nicht, die Kristalle von Hornblende und Olivin zu isolieren. Das völlig umgewandelte Gestein läßt die Hornblenden und Olivine schon der äußeren Form nach, dann aber noch an den gut erhaltenen Spaltflächen der ersteren, den unregelmäßigen Rissen der letzteren erkennen. Es gelang auch an mehreren Stellen, Kristalle von Olivin und Hornblende aus dem tonig zersetzten Gesteine als prächtige Verwitterungspseudomorphosen zu gewinnen[1]). Wie in dem frischen Gesteine der Betrag an größeren, porphyrischen Hornblende- und Olivinkristallen äußerst stark wechselt, so daß man stellenweise als porphyrische Ausscheidungen nur Hornblende, an anderen aber Olivin reichlich neben Hornblende sieht, so kann man aus dem verwitterten Gesteine an der einen Stelle reichlich Hornblendekristalle, an anderen Stellen zahlreiche, meist viel schöner erhaltene Olivinkristalle isolieren. Das verwitterte Gestein ist im allgemeinen hellgrau bis weißlich gefärbt, an einzelnen Stellen durch größeren Eisengehalt gelblich bis hellbräunlich, fleckig gefärbt, an der Oberfläche, den Vorgängen des Trockengebietes entsprechend, mit einer Kruste versehen, die an einzelnen Stellen aus Kalk, an anderen aus Gips besteht, mit mehr oder weniger beigemengten Magnesiumsalzen und Natriumchlorid. Namentlich der Gipsgehalt dringt hier wie an anderen verwitterten Gängen in die Tiefe ein, führt zu Fasergipsbildung auf Klüften und Haarrissen, aber dort, wo das verwitterte Gestein aufgelockert ist, auch zu Gipsrosetten. (Diese sind allerdings nicht so prächtig wie die Gipsrosetten in sandig-tonigen und schlickigen Ablagerungen der weiteren Nachbarschaft, die man — wie bemerkt werden möge — nicht von der Oberfläche sammeln, sondern ausgraben muß, da man dann Kristalle mit viel prächtigeren, glänzenderen Flächen gewinnt[2]).

Um nun die chemischen Vorgänge dieser Umwandlung beurteilen zu können, ließ ich unter Benutzung von Mitteln, die mir in liebenswürdigster Weise seitens der Deutschen Diamanten-Gesellschaft m. b. H. (jetzt i. L.) und von Herrn Fritz Hirschhorn-Kimberley zur Verfügung gestellt

---

1) Ich werde Fachgenossen von diesen Olivin- und Hornblendepseudomorphosen im Austausche gegen anderes Sammlungsmaterial (in erster Linie allgemein geologischer, in zweiter Linie petrographischer Art) gerne abgeben, soweit es der gesammelte Vorrat zuläßt.

2) Für die ziemlich großen gesammelten Vorräte gilt sinngemäß Anm. 1.

Tabelle.

Verwitterung von Camptonit-Monchiquit und dessen Bestandteilen, aus dem Hexenkessel; Pomonagebiet, südliche Namib.

	Camptonit-Monchiquit		Amphibol			Olivin	
	frisch	verwitterte Grundmasse	frisch	verwittert		verwittert	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
SiO_2	41,65	43,60	40,00	40,96	39,75	85,13	83,61
TiO_2	2,75	5,04	6,72	8,46	—	0,20	—
Al_2O_3	16,80	21,84	14,09	34,02	41,43	4,02	4,82
Fe_2O_3	3,95	3,25	8,44	0,94	2,12	3,07	1,76
FeO	7,70	—	1,18	0,00	—	0,58	—
MnO	—	—	0,24	0,00	—	Spur	Spur
MgO	8,70	2,68	13,37	0,32	—	0,76	—
CaO	5,40	2,39	12,36	0,38	1,03	1,84	1,53
Na_2O	3,65	1,75	2,35	0,75	0,51	0,10	0,75
K_2O	3,00	2,68	1,52	0,39	3,15	0,92	2,22
P_2O_5	0,51	0,15	—	0,38	—	—	—
H_2O unter 105° (II, III: 120°; IV, V: 105°)	5,20	1,79	—	1,76	0,46	1,66	Spur
H_2O über 105° (II, III: 120°; IV, V: 105°)		14,44	0,96[1]	11,60	12,41	2,12	4,31
Cl in H_2O löslich	—	0,66	—	—	—	—	—
Cl » HNO_3 »	—	0,06	—	—	—	—	—
	99,31	100,33	101,23	99,96	100,85	100,40	99,00
Analytiker:	Dr. Gilberts Laboratorium 1913.	Correns.	Junk.	Sahlbom.	Correns.	Sahlbom.	Correns.
Spez. Gew.:	3,028	2,54—2,58	3,242	2,51—2,55		Ganze Kristalle 2,24—1,89. Pulver 2,60—2,65.	

[1] 120—250° 0,13; über 250° 0,83 %.

waren, mehrere Analysen anfertigen, um deren Gelingen sich die Herren Dr. Flörke im mineralogischen Institute der Universität Gießen, Dr. Correns im Laboratorium der mineralogischen Staatssammlung München, Junk in dem bodenkundlichen Laboratorium der Forstlichen Versuchsstation München, Fräulein Dr. Naima Sahlbom-Stockholm und Herr Dr. Hett in Dr. Gilberts öffentlichem chemischem Laboratorium in Hamburg verdient gemacht haben (s. Tabelle, S. 130).

Die Berechnung der Analysen des frischen Camptonits nach der Osann-schen Methode führt zu den Werten:

$$s_{51},\quad a_{3,0},\quad c_{3,0},\quad f_{14,0},\quad n_{6,5}.$$

Die Werte nach Niggli sind:

$$si = 96,\quad al = 22,\quad fm = 51,\quad c = 13,\quad alk = 13,\quad k = 0{,}35,\quad mg = 0{,}62.$$

Das in dieser Analyse wiedergegebene Gestein steht nach der Osann-schen Darstellung zwischen dem Typus Ziegenberg und dem Typus Canzocoli[1]).

Ich kann mich hier nicht mit allen petrographischen Einzelheiten dieses Gesteins beschäftigen, das im Zusammenhange mit den anderen Gesteinen aus der Ganggefolgschaft der Eläolithsyenite der Namib bereits eine kurze geologische Darstellung erfahren hat[2]) und eingehender petrographisch noch behandelt werden wird[3]). Hier kommt es uns auf die chemischen Vorgänge bei der Verwitterung dieses Gesteins und der in ihm auftretenden porphyrischen Ausscheidungen an, wozu wir einiger Einzelheiten bedürfen. Die Formen der Hornblende sind an dem frischen Gesteine weniger gut festzustellen als an den aus dem verwitterten Gesteine isolierten Kristallen. Diese sind im allgemeinem grauweiß gefärbt, mit einem Stich ins Gelbliche. Die Kristallkanten sind etwas gerundet, was auf die auch in dem frischen Gesteine beobachtete magmatische Korrosion zurückzuführen ist. Immerhin sind die meisten Flächen noch deutlich erkennbar: $\{110\}$, $\{010\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{1}21\}$, $\{100\}$ ganz schmal. Die nach c bis 3 cm langen, gestreckten Kristalle sind dicktafelig nach $\{010\}$, seltener kurz gestreckt nach a. Zwillinge nach $\{100\}$.

---

1) Tscherm. Mitt. 1902, **21**, 420.

2) E. Kaiser, Assimilationserscheinungen an den Eläolithsyeniten des Granitberges in der südlichen Namib. Zeitschr. d. Deutsch. Geol. Ges. 1920, **72**, Monatsber. 52—64.

—, Über zwei verschiedene Injektionen syenitischer Magmen. Sitz.-Ber. d. math. phys. Kl. d. B. Ak. d. Wiss. München 1922, 255—284.

3) E. Kaiser, Das südliche Diamantengebiet Südwestafrikas. Mit zahlreichen Karten und Tafeln. Erscheint 1923 bei Dietrich Reimer, Berlin.

Die Hornblende des frischen Gesteins zeigt nach der Analyse III, die mit großer Sorgfalt angefertigt wurde, folgende Molekularprozente:

SiO_2	41,13	MgO	20,82
TiO_2	5,17	CaO	13,64
Al_2O_3	8,52	Na_2O	2,33
Fe_2O_3	3,25	K_2O	1,00
FeO	1,01	H_2O	3,29.
MnO	0,21		

Herr Dr. Storz unterzog sich der Mühe, die nach der Boeke-Eitelschen Methode[1]) notwendigen Werte zu berechnen, zur Projektion in den Raumdiagrammen $SiO_2 - CaO - (Mg, Fe, Mn)O - Al_2O_3, Fe_2O_3$ bzw. $SiO_2 - RO - R_2O_3 - R_2O$. In beiden fällt unsere Analyse nicht in das Gebiet der maximalen Anhäufung von Analysen um *Tr* (Tremolitmolekül), sondern im ersteren Diagramme in die Nähe von *Gr* (Granat[Syntagmatit]molekül), verschoben gegen *Gl* (Glaukophanmolekül), im zweiten Diagramme wiederum nahe an *Gr*, verschoben gegen *Afv* (Arfvedsonitmolekül). Die vorliegende Analyse erweist sich nach der Boeke-Eitelschen Darstellung als eine tonerdereiche Alkalihornblende von normalem Typus und wäre nach der gleichen Methode aufzufassen als Mischung des Granatmoleküls in überwiegender und des Glaukophanmoleküls in geringer Menge. Aus den Analysentabellen von Eitel ergibt sich, daß unserer Hornblende chemisch ziemlich nahe steht die von Galkin[2]) beschriebene Hornblende aus Basalttuff nordwestlich von Spahl in der Rhön, die nur in bezug auf R_2O wesentlich abweicht, was zurückzuführen ist auf eine etwas geringere Beteiligung je aller drei Komponenten Na_2O, K_2O und H_2O. Ziemlich nahe stehen nach den Analysenwerten, nicht ganz in der Eitelschen Projektion, die von Brögger bei Aufstellung des Barkevikit angeführten, von Rammelsberg analysierten Hornblenden von Fredriksvärn[3]).

	$SiO_2 + TiO_2$	CaO	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	$(Fe, Mg, Mn)O$	$K_2O + Na_2O + H_2O$
Hornblende aus Camptonit, Hexenkessel, südl. Namib	46,30	13,61	11,77	22,04	6,62
Hornblende aus Basalttuff, Spahl in der Rhön . .	46,26	14,74	11,78	22,91	4,33.

1) W. Eitel, Die Mischkristallbildung in der Gruppe der alkali- und tonerdehaltigen Hornblenden, dargestellt in den Vierstoffsystemen $SiO_2 - CaO - (Mg, Fe)O - (Al, Fe)_2O_3$ und $RO - SiO_2 - R_2O_3 - R_2O$. Nach Notizen im Nachlaß von H. E. Boeke † und P. Kling †. N. Jahrb. f. Min. 1922, Beil. **47**, 201—252.

2) N. Jahrb. f. Min. 1910, Beil. **29**, 695.

3) Zeitschr. f. Krist. **16**, 416. Vgl. auch die Hornblendeanalysen, namentlich die Hornblende aus Camptonit von Mossy Creek, Virginia bei Rosenbusch-Osann, Elemente der Gesteinslehre. 4. Aufl. Stuttgart 1922, 336.

Die optischen Eigenschaften zeigen, daß es sich, wie auch schon H. Rosenbusch angibt, um eine barkevikitische Hornblende handelt, $\mathfrak{b} = \mathfrak{b}$, $\mathfrak{c} : c = 13^o$, $\mathfrak{c}$ (tiefbraun) $>$ $\mathfrak{b}$ (braun) $>$ $\mathfrak{a}$ (hellbraun). Achsenwinkel klein. Randlich zeigen sich schöne Korrosionsränder, was mit den Beobachtungen an den aus dem verwitterten Gestein isolierten Kristallen übereinstimmt.

Der Olivin des frischen Gesteins läßt wiederum Bestimmung der Formen nicht zu. Dagegen zeigen die aus dem verwitterten Gesteine herausgelösten schmutzig grauen, meist mit einem äußeren weißgrauen Überzuge versehenen, bis 2,7 cm großen Kristalle glatte Flächen mit schwacher Rundung der Kanten, stärkerer Rundung der Ecken, so daß die kleinen angedeuteten Pyramidenflächen nicht feststellbar sind. Es treten auf {110}, {120}, {010}, {021}, {101}, vielleicht auch {111}. Das ist die gewöhnliche Fayalitkombination [1]), auch hier kurzprismatisch und dicktafelig nach {010}. Unter den pseudomorphosierten Olivinkristallen erkennt man mehrfach Parallelverwachsungen zweier und knäuelförmige Durchwachsungen mehrerer Individuen.

Eine chemische Analyse des Olivins aus dem frischen Gestein wurde nicht ausgeführt, da er schon seiner äußeren Beschaffenheit nach auch in den frischesten, durch Sprengung gewonnenen Stücken den Beginn einer Umwandlung andeutet. Die Formen aber weisen auf einen eisenreichen Olivin hin. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß die Umwandlung des Olivins bereits im »frischen« Gesteine eingetreten ist. Er zeigt Serpentinisierung mit Maschenstruktur, bei weitergehender Umwandlung entweder Karbonatbildung oder darauf folgende Ausfüllung mit einem Quarzaggregat mit einzelnen Talkblättchen, wobei dann das Netzwerk der Serpentinisierung auch noch nach der Verquarzung eine andere Orientierung als dessen Maschenfüllung aufweist. Ganz eigenartig ist bei einem karbonatisierten Olivin das Auftreten von Anatas in gut ausgebildeten Blättchen zwischen den Endigungen der Serpentinstengel. Die Titansäure kann hier nur zugewandert sein, worauf mit Rücksicht auf die spätere Erörterung der Rolle der TiO_2 schon hingewiesen werden muß. Die Verquarzung erfolgt so, daß an Stelle vorher gebildeter Karbonate Quarz als Pseudomorphose tritt, worauf dann auch eine Verquarzung der Serpentinmaschen folgt, die ebenso wie die äußere Randzone eine Beteiligung von Eisengelen, besonders starke Raumerfüllung, damit auch größere Härte zeigen, während die Maschen häufig Hohlräume bilden, wenn eben die Karbonate vor der Verkieselung entfernt waren. Damit hängt dann das geringere spez. Gewicht der ganzen Kristalle gegenüber dem Pulver zusammen.

Als weitere Gemengteile treten in der Grundmasse des Gesteins auf Titanaugit, mit diopsidischem Kerne, Apatit, Magnetit, ein wechselnder Ge-

---

1) Groth, Chemische Kristallographie. Leipzig 1908, 2, 201.

halt eines basischen Oligoklas, der stellenweise zu einem wichtigen Mineral wird, aber auch fast völlig zurücktritt, neben ihm auch Orthoklas, eine meist völlig zurücktretende Glasbasis, die in eine schwach doppelbrechende aggregatpolarisierende Masse umgewandelt ist, endlich einige umgewandelte Körner eines Sodalithminerals. In Drusenräumen des frischen Gesteins zeigten sich Zeolithe mit einer Kalzitfüllmasse. Darnach müßte das frische Gestein zu den Camptoniten gerechnet werden, während H. Rosenbusch, der das Gestein auf Veranlassung von Percy A. Wagner untersuchte, es als »typischen Amphibolmonchiquit« bezeichnet hat. Bei der von mir häufig beobachteten starken Veränderlicheit der Ausbildung innerhalb dieser Gänge auf kurze Strecken hin kann eine derartig verschiedene Bezeichnung schon durch zwei von benachbarten Punkten herrührende Handstücke dieser camptonitisch-monchiquitischen Gänge hervorgerufen sein.

Die Verwitterung und Pseudomorphosenbildung dieses Gesteins geht nun nach den Analysen scheinbar nach verschiedener Richtung. Ich habe absichtlich sowohl bei der Hornblende, wie beim Olivin je zwei voneinander etwas abweichende Analysen wiedergegeben. Es braucht sich in beiden Fällen nicht um Analysenfehler zu handeln. Die zur Analyse verwandten Kristalle zeigen schon äußerlich Verschiedenheiten. Auch ist bei den gebildeten Verwitterungsprodukten so mannigfache Gelegenheit zu Infiltration und Adsorption der salzreichen Verwitterungslösung wie darin ausflockender Kolloide geboten, daß Schwankungen schon innerhalb der einzelnen Pseudomorphose durch rein äußerliche, junge Vorgänge wahrscheinlich sind. Hinzu kommen aber noch besondere Vorgänge, die ich später näher schildere.

Die Analyse IV der verwitterten Hornblende führt zu folgenden Molekularprozenten:

SiO_2	37,89	MgO	0,25
TiO_2	5,86	Na_2O	0,67
Al_2O_3	18,48	K_2O	0,23
Fe_2O_3	0,33	P_2O_5	0,15
CaO	0,38	H_2O	35,76.

Das Verhältnis $SiO_2 : Al_2O_3 : H_2O$ gibt uns die Kaolinitformel nahezu richtig wieder. Die Alkalien und alkalischen Erden können adsorbiert oder auch auf Spalten und Klüften aus den Verwitterungslösungen abgesetzt sein. Daß dies in einem gewissen Umfange der Fall ist, lehren uns die Chlorbestimmungen in Analyse II der verwitterten Grundmasse. Eisen ist in geringer Menge kolloidal beigemengt. Man kann bei einer Verlust- und Gewinnrechnung bei der Verwitterung der Hornblende hier nicht von der Kieselsäure ausgehen, was eine ganz unerklärbare Zuwanderung von Tonerde bedingen würde. Wahrscheinlich ist es, daß im Falle der Hornblende die Tonerde annähernd konstant geblieben ist, daß eine wesentliche Fortführung von

Kieselsäure aus der Hornblende, aus dieser noch beträchtlicher als aus der Grundmasse des Gesteins, stattgefunden hat. Nur in geringerem Betrage ist TiO_2 fortgeführt, was wir in gleicher Weise auch bei der Verwitterung anderer basischer Eruptivgesteine der Namibwüste beobachten, so daß die TiO_2-Ziffer der verwitterten Gesteine gegenüber dem frischen Gesteine verändert ist (vgl. S. 137). In nicht seltenen Fällen müssen wir sogar annehmen, daß in diesen kaolinähnlichen Verwitterungsprodukten TiO_2 nicht unwesentlich angereichert ist (Analyse II gegenüber I). Das Auftreten des Ti-Gehaltes in der verwitterten Hornblende führte zu Trennungsversuchen mit schweren Lösungen, ohne daß es gelang, eine dem hohen Betrage von 8,46% entsprechende Mengen schwerer Titanmineralien abzutrennen. Es ist nicht unmöglich, daß TiO_2 dispers den anderen Verwitterungsprodukten beigemischt oder adsorptiv festgehalten ist. Vielleicht ist auch an ein wasserhaltiges Alumotitanat zu denken, wie den Xantitan. Untersuchungen über die Rolle des TiO_2 in diesen Verwitterungsprodukten wären sehr erwünscht. Die übrigen Bestandteile, so verhältnismäßig am stärksten MgO und CaO, sind bis zu fast völligem Verschwinden fortgeführt und tragen zur Mineralisation der gelegentlich nach Niederschlägen zirkulierenden Bodenlösung bei. Bei den Alkalien, besonders bei Na_2O ist, wie schon erwähnt, an eine Zufuhr von außen, an eine Infiltration von Kochsalz zu denken. Geht man von dem Raumdiagramm der Boeke-Eitelschen Darstellung aus, so könnte man vermuten, daß die Kaolinisierung im wesentlichen auf das beigemischte Granatmolekül zurückzuführen sei, welches den Hauptbetrag unserer Hornblende ausmacht. Vielleicht läßt sich bei weitergehender Vergleichung der hier beobachtete Abbau einer tonerde- und alkalihaltigen Hornblende für die so viel erörterte Frage der Konstitution tonerdehaltiger Hornblenden verwerten. Jedenfalls aber würde Zurückführung der Kaolinisierung auf das beigemischte Granat-(Syntagmatit-)molekül die hier vorliegende Pseudomorphose in Beziehung bringen zu bereits beobachteten Pseudomorphosen von Kaolin nach Granat, wogegen ich nicht feststellen konnte, daß Pseudomorphosen von Kaolin nach Hornblende bereits bekannt sind. **Im ganzen also sehen wir bei der Verwitterung dieser Hornblende, wie bei der der Grundmasse des ganzen Gesteins eine im wesentlichen kaolinartige Verwitterung**, bei der Verwitterung des Gesamtgesteins allerdings mit Kieselsäureüberschuß, auf welche Erscheinung ich später zurückkomme (vgl. S. 139). Nicht ohne Widerspruch gegen meine Folgerung scheinen, wie ich wohl zugebe, die Befunde von Analyse V. In dieser haben wir einen Überschuß an Tonerde, so daß der Gedanke an freie Tonerdehydrate naheliegt, deren Auftreten in ariden Verwitterungsprodukten bereits Hilgard[1]) aus Bodenanalysen folgert, ohne daß dessen

---

1) E. W. Hilgard, Soils in the humid and arid regions. New York 1919, 389 u. f.

Untersuchungen diese Frage völlig klären. Weitere Beobachtungen nach der Richtung, ob an einzelnen Stellen ein noch weiter gehender Zerfall, über die Kaolinisierung hinaus, im extrem ariden Klima eintritt, sind dringend erforderlich. Aber Analyse V ist hierzu keineswegs geeignet, da ihr im Verhältnis zur SiO_2 hoher Al_2O_3-Gehalt den Gedanken nahelegt, daß hier keine vollständige Trennung durchgeführt ist, TiO_2 in der Al_2O_3-Ziffer enthalten ist. Im ganzen halte ich mich an die Analyse IV (Frl. Dr. Sahlbom), die auch mit den anderen Analysen der Wüstenverwitterung besser übereinstimmt als Analyse V.

Scheinbar zunächst anders ist die Verwitterung des Olivin verlaufen. Wir gehen bei deren Betrachtung nicht von einem tonerdehaltigen Edukt aus, und wenn das Verwitterungsprodukt einen nicht unerheblichen Betrag an Al_2O_3 aufweist, so ist hierbei nur an eine Zuwanderung derselben zu denken, an eine Zuwanderung in disperser Form und Ausflockung innerhalb der Olivinpseudomorphose. Der Eisengehalt zeigt sich schon äußerlich in der Färbung an und rührt wohl aus dem primären Olivin her. Alkalien und Kalk dürften aus der Verwitterungslösung stammen, adsorptiv mit der ausgeflockten SiO_2 und vielleicht Al_2O_3 ausgeschieden sein. Der SiO_2-Gehalt ist in beiden mitgeteilten Analysen auf den ersten Blick überraschend hoch. Makroskopische und mikroskopische Betrachtung zeigen den Vorgang einer ganz intensiven Verkieselung an. Reste der Serpentinisierung sind noch zu erkennen, die man in prächtiger Ausbildung, unter Iddingsitbildung, auch in äußerlich recht frischen Monchiquiten des Gebietes wahrnimmt. Im ganzen sind aber die gesamten Bestandteile des primären Olivins entfernt, bis auf die Kieselsäure. Da Serpentinbildung auch hier vorangegangen ist, kann man nur an eine metasomatische Umwandlung im kleinen denken. **Die an Kieselsäure übersättigten Verwitterungslösungen** (vgl. S. 139) **haben hier im Kontakte mit Serpentin** bzw. **Karbonaten**, vielleicht sogar mit frischem Olivin, **zu einer Ausflockung der Kieselsäure**, bei fast völliger Entfernung der Magnesia geführt. Diese eigenartige Rolle der SiO_2-haltigen Bodenlösung der Wüste wird uns noch später beschäftigen.

Um das Bild über die Verwitterung der Monchiquit-Camptonitgesteine in der Namibwüste noch etwas weiter zu vervollständigen, gebe ich noch einige weitere Analysen von verwitterten monchiquitisch-camptonitischen Ganggesteinen, die von Herrn Dr. Hett in Dr. Gilberts öffentlichem chemischem Laboratorium in Hamburg angefertigt sind.

VIII. Verwitterter Monchiquit-Camptonit, gangförmig, 3,7 km nördlich Niederlassung Bogenfels, 250 m westlich der Grubenbahn.

IX. Verwitterter Monchiquit-Camptonit, gangförmig in der Mitte des Annatales im südlichen Pomonagebiete, am Beginne der Sandwehen.

X. Verwitterter Monchiquit-Camptonit, reich an recht frischen, nadeligen, magmatisch korrodierten, aber makroskopisch auch im verwitterten Gesteine sehr

gut erkennbaren Apatitkristallen, Elefantenkopf, südliches Pomonagebiet (durchkreuzt den Camptonitgang der Analysen I—VII).

	VIII.	IX.	X.
SiO_2	41,76	40,10	35,50
TiO_2	5,20	4,90	5,45
Al_2O_3	23,36	31,10	24,88
Fe_2O_3	9,30	7,98	8,29
FeO	0,32	Spur	0,21
MnO	0,33	Spur	0,02
CaO	2,53	Spur	2,19
MgO	1,33	0,47	1,36
Na_2O	1,21	1,48	3,60
K_2O	4,49	0,25	1,56
P_2O_5	1,44	0,72	2,09
SO_3	—	Spur	—
CO_2	0,00	—	—
H_2O bis 100°	1,80	0,90	5,40
H_2O über 100°	7,20	13,20	10,45
	100,27	101,10	101,00

Einmal zeigt sich ein wechselnd weit vorangeschrittener Verwitterungsvorgang, wie er ja bei diesen willkürlich herausgegriffenen Proben wohl verständlich ist. Die recht beträchtlichen Mengen von Eisen zeigen sich schon äußerlich in rötlichen Färbungen der Proben an. Der z. T. recht hohe P_2O_5-Gehalt findet seine Erklärung in den recht großen Apatitmengen, die manchen Camptoniten bzw. Monchiquiten unseres Gebietes eigentümlich sind. Aber zumeist bleibt in den frischen Monchiquiten der P_2O_5-Gehalt[1] unter 1%, steigt nur selten höher, aber doch lange nicht so hoch an wie in einzelnen verwitterten Gesteinen, ein Zeichen für die große Beständigkeit des Apatits auch unter den klimatischen Verhältnissen des extremen Trockengebietes der Wüste, so daß man den Apatit in den verwitterten Monchiquiten oft in vielen bis 2 cm langen dünnen Nadeln, manchmal mit Kristallendigung, häufiger aber gerade am Ende stark korrodiert im verwitterten Gesteine als einzigen frisch erhaltenen Bestandteil leicht erkennt. Die Analysen VIII—X zeigen aber wiederum deutlich die Neigung zu kaolinartiger Verwitterung, aber mit einem Überschusse an SiO_2, in ähnlicher Weise wie der Camptonit der Analysen I—VII.

Wir können also schon aus diesen wenigen Angaben schließen, daß in der südwestafrikanischen Küstenwüste, der **Namib, die heutige chemische Verwitterung von Silikatgesteinen** (denn nicht um die Produkte älterer Verwitterungsoberflächen handelt es sich nach dem ganzen geologischen Befunde bei den vorgeführten Beispielen) **zur Bildung kaolinartiger Verwitterungsprodukte führt,** daß daneben aber die gebildeten Restprodukte nicht unbeträchtliche Mengen eines wandernden Kieselsäuregels festzuhalten vermögen.

1) Nach weiteren, unveröffentlichten Analysen.

Die Verwitterung von Nephelin.

Etwa 30—40 km landeinwärts von der Küste bei Bogenfels erhebt sich bis etwa 1000 m über dem Meeresspiegel das Klinghardtgebirge. Die Kuppen und Rücken werden gebildet von Phonolithgesteinen, die ich noch als zeitliche Äquivalente der Eläolithsyenitinjektionen in dem Küstengebiete ansehe[1]). Neben dichten, wenig porphyrischen Phonolithen mit feinkörniger Grundmasse treten feinporphyrische, dann grobporphyrische und endlich großporphyrische Phonolithe auf. Von den letzteren Gesteinen habe ich bereits früher[2]) einen besonderen Typus mit bis 12 cm großen porphyrischen Sanidinen und bis 5 cm großen porphyrischen Nephelinen als Klinghardtit bezeichnet. Diese Namengebung muß ich gerade, nachdem ich das Auftreten an Ort und Stelle genau kennengelernt habe, aufrechterhalten. An einer der Fundstellen dieses Klinghardtits, den ich in den rein petrographischen Einzelheiten später näher beschreiben werde[3]), ist nun der Nephelin weitgehend umgewandelt. Während die Sanidine auch in den umgewandelten Gesteinen zumeist noch glasklar, ungetrübt, frisch sind, sind die rechteckigen oder sechsseitigen Durchschnitte der Nepheline mit einem grauweißen, fleckig hellbräunlichen Verwitterungsprodukte ausgefüllt. Bereits 1913 hatte ich von mir damals eingesandten Gesteinsstücken eine Analyse dieses verwitterten Nephelin anfertigen lassen. Ich zweifelte den Befund zuerst an. Lange schwankte ich, ob ich die damaligen Untersuchungsergebnisse durch eine neue Analyse nachprüfen lassen sollte, sah aber, daß eine Trennung des deutlich sichtbaren Gemenges nicht durchführbar sei, und ließ eine erneute Analyse von ähnlich gemengtem Materiale anfertigen. Die Ergebnisse sind folgende:

	XI.	XII.
SiO_2	43,00	44,60
TiO_2	0,20	Spuren
Al_2O_3	29,05	26,71
Fe_2O_3	2,65	3,93
FeO	Spuren	0,28
MnO	—	0,05
CaO	0,75	1,87
MgO	1,00	0,66
Na_2O	3,20	2,07
K_2O	2,40	1,31
H_2O unter 105°	17,75	11,05
H_2O über 105°		7,61
	100,00	100,14
Analytiker:	Dr. Gilberts Laborat. Hamburg 1913.	Sahlbom, Stockholm 1922.

---

1) Vgl. die in Anm. 2, S. 131 angegebene Literatur.

2) E. Kaiser, Neue Nephelingesteine aus Deutsch-Südwestafrika. Verh. d. Ges. Deutsch. Naturforscher u. Ärzte. Wien 1913, 595.

3) Vgl. Anm. 3, S. 131.

Deuten schon die beiden Analysen auf ein ungleichmäßiges Material hin, das zur Untersuchung gelangte, so wird diese Auffassung durch die makroskopische und mikroskopische Betrachtung bestätigt.

Abgesehen von einzelnen dunkelbraunen Verwitterungsmassen der Nephelinquerschnitte mit deutlicher Gelstruktur zeigen die hellen verwitterten Nepheline hellbräunliche splittrige Partien unregelmäßig verteilt in einer wechselnd reichlich vorhandenen weißgrauen, hier und da schuppigen Masse. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß ein schuppiges, schwach gelbliches Mineral vorliegt mit niedriger Doppelbrechung, optisch zweiachsig, $n = 1{,}54$, das nicht Hydronephelinit, auch nicht Kaolin ist. Von den Tabellen von Larsen[1]) ausgehend, kommt man auf Leverrierit[2]), dem gegenüber aber nicht unwesentliche Unterschiede in der chemischen Analyse auffallen. Nach den bisherigen Untersuchungen kann diese Verwitterungsmasse nur aufgefaßt werden als ein nicht einheitliches toniges Verwitterungsprodukt mit einem Kieselsäureüberschuß. Adsorptiv scheinen R_2O und RO in wechselnden Mengen reichlicher als bei der Hornblendeverwitterung festgehalten zu werden, falls nicht in den Nephelinpseudomorphosen noch Reste von frischem Nephelin erhalten sind. Auch der Eisengehalt ist auf ein beigemengtes Gel zurückzuführen. Am wichtigsten ist für unsere Darstellung der Kieselsäureüberschuß.

Das Verhalten der Kieselsäure bei der Verwitterung in der Namib.

Bei der Durchforschung der Diamantlagerstätten Südwestafrikas war es lange ein wissenschaftlich und wirtschaftlich sehr wichtiges Problem, woher die großen Mengen von Achat- und anderen Kieselsäuregeröllen herrühren, die ein wenn auch nicht gleichmäßiger, so doch recht häufiger Bestandteil in jenen Diamantseifen sind. Andererseits ist auch schon von Passarge[3]) und Kalkowsky[4]) nachgewiesen worden, daß neugebildete Kieselsäure in Wüstengebieten ein sehr wesentliches Bindemittel zur Verkieselung und Einkieselung bildet. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf andere Wüstengebiete wird noch so lange abgelehnt, bis »die Wüstenböden, wenn auch nur auf kleinen Flächen, ausführlicher untersucht« worden sind[5]). Schon die vorhergehenden Angaben dieser meiner kurzen Darstellung zeigen, daß sich Verwitterungsprodukte des extremen Trockengebietes der Wüste durch einen nicht geringen Betrag adsorbierten Kieselsäuregels auszeichnen.

---

1) Bull. U. S. Geol. Surv. 1921, Nr. 679.

2) Diese Zeitschr. **34**, 620.

3) S. Passarge, Die Kalahari. Berlin 1904.

4) E. Kalkowsky, Die Verkieselung der Gesteine in der nördlichen Kalahari. Abh. d. naturw. Ges. Isis in Dresden 1901, 55—107.

5) K. Glinka, Die Typen der Bodenbildung. Berlin 1914, 157.

Aber darüber hinaus haben die Untersuchungen in der Namib die sehr große Verbreitung von Kieselsäureabsätzen kennen gelehrt, auf die hier kurz eingegangen werden muß.

W. Beetz[1]) hat sich eingehend mit den Achaten in dem Schutte der Namibwüste und in den fluviatilen wie marinen Umlagerungsprodukten beschäftigt, dabei auch manche meiner Beobachtungen verwertend. Das wichtigste Ergebnis seiner Mitteilungen ist die Feststellung, daß alle die verschiedenen Textureigentümlichkeiten der Achate nicht, wie zumeist angenommen, aus Drusenräumen von Eruptivgesteinen, sondern aus Kieselsäureabscheidungen in den verschiedenartigsten Gesteinen des Untergrundes herzuleiten sind. Die genetischen Schlußfolgerungen in bezug auf die Herkunft dieser äußerst zahlreichen Kieselsäureausscheidungen in den Untergrundgesteinen hat er aber in seiner Arbeit nicht voll durchgeführt, da ich zuerst bei den jahrelangen gemeinsamen Arbeiten in der Namibwüste die Erklärung für das massenhafte Auftreten von Kieselsäureabsätzen in der Namib gab. Ich weise an dieser Stelle nur auf die Hauptformen des Auftretens von jugendlichen Kieselsäureabsätzen hin, wenn ich anführe, daß sich Chalcedon, oft mit Achatbänderung, auch mit Quarz als innerster Auskleidung der Hohlräume, in kristallinen Schiefern, in Dolomiten, Quarziten, Arkosesandsteinen, Ton- und Chloritschiefern der Konkip- und Namaformation[2]), in Syeniten und den dazugehörigen Ganggesteinen, in Phonolithen, in miozänen und postmiozänen Schichten findet. In fast allen diesen Gesteinen treten mehr oder weniger weitverbreitete Verkieselungen auf, mit denen eine mehr oder weniger weitgehende Konzentration des Eisens verbunden ist. Die Mächtigkeit dieser Verkieselungen und Hohlraumausfüllungen ist stellenweise sehr groß, während an anderen Stellen nur dünne Spalten und Kluftausfüllungen von Kieselsäuregel zu beobachten sind. Das führte dazu, auf den geologischen Spezialkarten der südlichen Namib, die demnächst veröffentlicht werden[3]), besondere Brauneisen-Verkieselungszonen zur Darstellung zu bringen. Die Bezeichnung »Brauneisen« soll aber die verschiedenen anderen Formen, in denen das Eisen hier auftritt, mit umfassen. Denn nicht selten trifft man hier auch Eisenoxyd an, oft sogar als letzte Ausfüllung von Klüften und von unregelmäßiger gestalteten Hohlräumen, als prächtige »Glaskopf«-Bildungen. Die Wanderung des Eisens soll an dieser Stelle noch

---

1) W. Beetz, Über den Ursprung der Achatgerölle und der Gerölle anderer Quarzmineralien in den Diamantseifen an der Küste SW.-Afrikas. N. Jahrb. f. Min. 1923, Beil. **47**, 347—380. 3 Tafeln.

2) Über die Bedeutung der Konkipformation und die Notwendigkeit der Abtrennung dieser von der Namaformation, die zuerst P. Range ausgesprochen hat, wird demnächst eine ausführlichere Arbeit von W. Beetz im Neuen Jahrbuche für Min. erscheinen.

3) Anm. 3, S. 131.

nicht behandelt werden. Die Verkieselungen, im weitesten Sinne zusammengefaßt, treten dabei an der Grenze der verschiedenartigsten Gesteine gegen ein anderes Medium auf, wobei dies auch die Atmosphäre sein kann. Vor allem sind alle Karbonatgesteine recht oft verkieselt, so daß man Verkieselungszonen sehr häufig an der Grenze von Karbonatgesteinen gegen Ton- und Chloritschiefer, gegen Arkosen, weit verbreitet aber auch in den Kalkkrusten an der Oberfläche beobachtet, so daß aus diesen Kalkkrusten eine Quarzitdecke sich bildet. Diese Quarzitdecken namentlich bei prämiozänen, bereits deutlich terrestren Eindeckungen[1]) sind gegenüber späteren Denudationsvorgängen so widerstandsfähig, daß wir sie als Kappen von Tafelbergen wohl erhalten finden. Wir können an ihnen den Verkieselungsvorgang und dessen Mächtigkeit sehr gut studieren. Der Verkieselungsvorgang dringt ungleichmäßig in die alte verkalkte Kruste ein. Der Verkalkung der äußeren Zone folgte eine weniger weit fortgeschrittene Verkieselung. Über die Tiefenwirkung der Verkieselung an den Grenzen der eingemuldeten Gesteine des prätertiären Untergrundes können wir keine Angaben machen. Denn wenn wir auch immer wieder, nicht gleichmäßig, sondern da und dort besonders scharf hervortretend, Verkieselung an der Grenze verschiedenartiger Gesteine nachweisen, so können wir nicht angeben, daß in diesen verschiedenartigen, uns heute offen liegenden Denudationsquerschnitten nun die verschiedenen Teufen eines älteren Verkieselungsvorganges vorliegen. Denn in bezug auf das Alter des Verkieselungsvorganges läßt sich aus den mehrjährigen Beobachtungen nur das Schlußergebnis ableiten, daß die Verkieselung eine sehr lange Zeit angedauert hat, daß bereits marine, miozäne Schichten Gerölle von Kieselabsätzen auf Klüften und von Verkieselungen enthalten, daß aber auch postmiozäne Schichten noch verkieselt sind. Am wichtigsten für die Altersfrage der Verkieselungsvorgänge aber ist, daß es mir 1916 bei dem Besuche eines von Herrn Dr. Beetz an einer entlegenen Stelle nördlich von der Prinzenbucht aufgefundenen besonders schönen Chalcedonvorkommens[2]) in Gneis, nur durch Anwendung von Hammer und Brecheisen, also recht nahe der heutigen Oberfläche, gelungen ist, das noch schleimige, nicht erhärtete Kieselsäuregel aus einer Achatdruse im Gneis in geringer Menge zu gewinnen. Aus einer anderen Druse desselben Fundorts konnte ich dünne Häute eines bereits trübweiß erstarrten Kieselsäuregels sammeln, dem gegenüber das schleimig gesammelte Kieselsäuregel schmutzig dunkelgelb ist. Hätte ich 1916 bereits die weiteren Erfahrungen der späteren Jahre über die sehr große Bedeutung dieses Fundes für die Deutung chemischer Vorgänge im Wüstenklima gehabt, so würde ich zweifellos die

1) Zeitschrift d. Deutsch. Geolog. Ges. 1920, Monatsber. 72, 68 u. f.

2) Vgl. Anm. 1, S. 129; Anm. 2, S. 129.

schwierige Gewinnung dieses noch nicht erhärteten Kieselsäuregels weiter versucht haben. Die chemische Untersuchung der beiden Proben wurde von Herrn Dr. M. Storz durchgeführt, dem ich auch für Berechnung der anderen Analysen dieser Mitteilung zu großem Danke verpflichtet bin.

	XIII. Bei der Entnahme bereits erhärtetes Kieselsäuregel.	XIV. Bei der Entnahme noch schleimiges Kieselsäuregel.
	Nördlich von der Prinzenbucht im Gneis.	
H_2O (120°)	2,6	14,7
Glühverlust	0	63,8
Wasserlösliches	2,1 (K, Na, Mg, SO_3, Cl)	11,2 (Cl, SO_3, Mg, Na, K)
SiO_2	95,6	10,3 (nicht bestimmt)
	100,3	100,00

»Die Probe der Analyse XIV zeigte intensive Schwarzfärbung und Geruch nach organischer Substanz.« Es kann bei dieser in der Nähe der Oberfläche gewonnenen Probe (Hammer und Brecheisen) nicht wundernehmen, daß bei der Bewegung der dispersen Kieselsäure auch Humus mit eingewandert ist, der bei dem erhärteten Gele durch Insolationswirkung verschwunden ist.

Das wichtigste für unseren Fall aber ist der Nachweis der heute noch erfolgenden Wanderung der Kieselsäure in disperser Form, wenngleich auch größere Mengen der Verkieselung schon älter sind[1]). Damit müssen wir vergleichen, daß, in heute der Deflation und Korrasion unterliegenden Hohlformen, in denen es sich weder um tertiäre, noch um diluviale, sondern um ganz junge Verwitterungsrückstände handeln kann, eine tiefgründige Verwitterung der Monchiquit- bzw. Camptonitgänge unter Anreicherung der Kieselsäure erfolgt. Wir müssen weiter beachten, daß in allen Schichten unseres Gebietes Verkieselung nachgewiesen ist. Wir müssen annehmen, daß die heutigen Verwitterungsvorgänge noch eine, stellenweise sogar weitgehende, Verkieselung bedingen[2]). Das dispers wandernde Kieselsäuregel der Kaolinisierung (oder allgemeiner Tonbildung) humider Klimata wird in diesen weit fortgeführt. Aber in den elektrolytreichen Verwitterungslösungen hier des extrem ariden Klimas, der Wüste, an anderen Stellen aber auch schon des normal ariden, seltener des semiariden Klimagebietes, wird das Kieselsäuregel bald nach seiner

1) Vgl. Beetz (Literaturangabe: Anm. 1, S. 140), S. 375.

2) Ich betone dies ausdrücklich, weil W. Beetz sich über die Abhängigkeit der Verkieselung von klimatischen Bedingungen, die den heutigen ähnlich sind, noch nicht scharf genug ausspricht. Wesentliche Vermehrung der Niederschläge bedingt sogar nach meiner Auffassung Ausscheidung der Kieselsäure nicht in näherer Nachbarschaft, sondern in weiterer Entfernung, entsprechend dem Übergange zu den Bedingungen humiden Klimas.

Bildung wieder ausgefällt. Es bedingt einmal den Kieselsäureüberschuß der verwitterten Mineralien, wie z. B. des Olivins (Analyse VI—VII), des Nephelins (Analyse XI—XII), dann auch der ganzen verwitterten Silikatgesteine (Analyse II, VIII, IX, X), dann die Verkieselung der verschiedenartigsten Gesteine des Untergrundes und der Eindeckungen. Die Restprodukte des chemischen Zerfalls der verschiedensten Silikatgesteine sind uns an sehr vielen Stellen nicht erhalten, denn selbstverständlich können Deflation und Korrasion[1]) die gebildeten Restprodukte chemischer Verwitterung leicht entfernen. Aber die aus diesem chemischen Zerfall hervorgegangene, in disperser Form wandernde Kieselsäure ist oft schon in unmittelbarer Nachbarschaft wieder abgesetzt worden. Leider ist es mir nicht gelungen, in genügender Menge verwitterte Feldspäte zu sammeln, um auch an diesen den Umwandlungsvorgang näher zu verfolgen. Die Arkosen der Namaformation enthalten wohl stellenweise reichlich verwitterte Feldspäte mit kaolinartiger Beschaffenheit, aber deren Abtrennung mit schweren Lösungen würde kein für die chemische Untersuchung einwandfreies Material liefern. Hierzu müßten andere Funde gemacht werden, die in der Namib oder in einer anderen Wüste von einem für derartige Beobachtungen geschulten Forscher sicher zu erzielen sind oder vielleicht bereits erzielt sind, ohne daß mir die betreffende Untersuchung bisher bekannt geworden ist. Die Kaolinisierung der Hornblende aber zeigt uns den sich abspielenden Vorgang ebenso an, wie die Gesamtanalysen der verwitternden Gesteine ihn uns andeuten. Die günstigen Funde der Olivin- und Nephelinpseudomorphosen aber lehren uns, daß die disperse Kieselsäure bereits bald wieder ausgeschieden wurde. Aber darüber hinaus lehrt die überaus große Verbreitung der Verkieselungen, daß Kaolinisierungsverwitterung in der Wüste sehr weit verbreitet ist. Während die Restprodukte derselben durch Deflation, fluviatile und fluvioaride Abtragung aus dem extrem ariden Gebiete entfernt oder zusammengeschwemmt worden sind, sind die aus dem Verwitterungsvorgange hervorgegangenen Verkieselungsmassen nur langsam durch Insolation und Korrasion zerstörbar, bleiben als harte widerstandsfähige Neubildungen lange erhaltbar.

Wendet man die von Kalkowsky geprägte Unterscheidung von Verkieselung (völlige oder teilweise Verdrängung eines Karbonatzementes durch Kieselsäure) und Einkieselung (direkte Bildung eines Kieselsäurezementes

---

1) Über die Notwendigkeit scharfer Trennung dieser beiden Vorgänge habe ich mich in der Zeitschr. d. Deutsch. Geol. Ges. 1920, 72, Monatsber. 66—68 bereits ausgesprochen. Hinzufügen möchte ich aber hier schon, daß mich spätere Überlegungen in dieser scharfen Trennung hauptsächlich auch deshalb bestärkten, weil Deflation einen viel größeren Wirkungsbereich hat und für Umlagerung und Neubildung viel bedeutsamer ist als die im allgemeinen nur innerhalb extrem arider und normal arider Klimabezirke, ganz ausnahmsweise, nur in seltenen Ausnahmefällen darüber hinaus wirksame Korrasion.

in lockeren, schüttigen Ablagerungen) auf die Vorgänge in der südlichen Namib an, so tritt hier hauptsächlich Verkieselung auf, der gegenüber Einkieselung wesentlich zurücksteht. Letztere ist namentlich bei grobkörnigeren Ablagerungen zu beobachten, führt zu Hyalithausfüllungen von Spalten, zeigt sich in, z. T. prächtigen, traubigen und nierigen Chalcedon- und Achatüberzügen auf Spalten und Klüften, in regelmäßigen und mannigfaltig-unregelmäßigen Überzügen auf und als Ausfüllungen in Hohlräumen, Spalten und Klüften der verschiedensten Sediment- und Eruptivgesteine, wie kristallinen Schiefer. Ein großer Teil dieser Einkieselungen und völligen Ausfüllungen ist aber auch hier an das Vorhandensein von karbonatischem Nebengestein geknüpft. So findet man die Chalcedonüberzüge nicht selten auf Karbonatauskleidungen der Hohlräume, die selbst durch spätere Auslaugung entfernt sein können, so daß die Unterseite dieser Einkieselungsüberzüge von jener Unterlage herrührende Kristallnegative von Karbonaten zeigt. Diese Angaben beziehen sich zunächst nur auf die sicher als jung (Miozän und Postmiozän) nachzuweisenden Kieselsäureabsätze in den verschiedensten Gesteinen. Nicht entschieden ist bis jetzt die Frage, wie weit die Silifizierung von Quarziten der Namaformation auf junge Verkieselung bzw. Einkieselung zurückzuführen ist. Über Untersuchungen nach dieser Richtung hin soll später berichtet werden.

Sowohl bei der Verkieselung wie bei der Einkieselung werden in der Namib — augenscheinlich nicht unähnlich auch in der Kalahari — Eisengele ausgeflockt, so daß auf beiden Wegen der Silifizierung eisenschüssige Kieselsandsteine und eisenschüssige Quarzite, endlich die eisenschüssigen Verkieselungszonen gebildet werden. Bei Einkieselungsvorgängen tritt am ehesten noch ein lagenweiser Wechsel von Kieselsäure- und Eisengelabsatz auf, die beide oft in eine kristalline Modifikation übergeführt sind, bei welcher Umwandlung die elektrolytreichen Bodenwässer eine große Rolle spielen, was experimentell geprüft werden sollte.

Kalkowsky[1]) nimmt organische Herkunft der Kieselsäure zur Verkieselung in der nördlichen Kalahari an, welche Auffassung auch von Passarge geteilt wird, indem er immer wieder auf die leichte Löslichkeit der aus Diatomeen stammenden SiO_2 hinweist. Dieser Auffassung kann ich mich für die Mehrzahl der Verkieselungen der Namib nicht anschließen. Auch dann, wenn in den Verkieselungen Humuskolloide nachweisbar sind, haben diese nur die Wanderung und die Ausflockung der SiO_2 beeinflußt, trotzdem diese aus anorganischen Vorgängen herrührt. So sind, abgesehen von einigen wenigen Fällen der Kieselsäureabscheidung in geschlossenen Hohlformen (Pfannen), bei denen die Beteiligung organischer Substanz möglich ist, alle Kieselsäuregele dieser Verkieselung und Einkieselung in der

1) S. 67 der in Anm. 4, S. 139 genannten Arbeit.

Namib auf chemische Verwitterungsvorgänge der Silikate unter dem Wüstenklima zurückzuführen.

Die Form, in der diese Neubildungen als Folge des Kaolinisierungsvorganges in der Wüste auftreten, ist äußerst mannigfaltig dort, wo für die rasche Ausflockung günstige Bedingungen vorliegen, wie sie die südliche Namib mit ihrem verwickelten Aufbau des Untergrundes überaus reichlich bietet. In disperser Form bewegt sich auch die aus der Verwitterung von Titaneisen, vielleicht auch Titanit hervorgehende TiO_2, koaguliert aber ebenfalls wieder bald, augenscheinlich noch früher als SiO_2. Unter Umständen wird auch Tonerde in die disperse Phase übergeführt, gelangt zur Pseudomorphosenbildung in Al-freie Mineralien. Damit kann vielleicht ein beobachteteter Al_2O_3-Überschuß zusammenhängen (vgl. S. 135). Jedenfalls aber ist die äußerst rasche Koagulation aus der dispersen Phase äußerst charakteristisch für die Verwitterung im extrem ariden Klima (der Wüste). J. Walther hebt die Verhärtung der Schutzrinden besonders hervor. Meiner Ansicht nach liegt diese z. T. daran, daß auch hier, wenn auch nur dünnste Häute des Kieselsäuregels abgeschieden wurden, zusammen mit anderen dispersen Bestandteilen der Verwitterungslösung. Besonders reichlich vereinigt werden auf diese Weise Kieselsäure- und Eisengele.

Dieses den humiden Klimagebieten so entgegengesetzte Verhalten der Kieselsäure sollte für das aride Klimagebiet weiter verfolgt werden. Denn manches eigenartige Mineralvorkommen kann auf diesem Wege eine ungezwungene Erklärung finden, wenn man beachtet, daß gerade unter den Verhältnissen des ariden Klimagebietes kristalline Endprodukte der Koagulation leichter entstehen als im humiden Klimagebiete. So sehen wir Chrysokollbildung häufig im ariden Klima, und die bekannteren Dioptasvorkommen sind fast ganz auf das aride Klimagebiet beschränkt. Auch noch andere Mineralvorkommen lassen sich von dem klimatischen Gesichtspunkte aus in eine besondere genetische Eingruppierung bringen, worauf hier nur hingewiesen werden kann.

Zu den von Kalkowsky bereits erörterten und zu den von ihm und Passarge herangezogenen Verkieselungen in Wüstengebieten tritt die weit verbreitete Verkieselung und die zurücktretende, wenn auch in ihrer äußeren morphologischen Auswirkung sinnfälligere Einkieselung in der südlichen wie nördlichen Namib Südwestafrikas, so daß die Angabe von Kalkowsky einer weiten Verbreitung von Verkieselungen in einem großen Teile Südafrikas bestätigt ist. Aber diese Verkieselungen und Einkieselungen sind Folgen des Verhaltens der aus der chemischen Verwitterung hervorgehenden dispersen Kieselsäure in den elektrolytreichen Gewässern des Trockengebietes.

Zusammenfassung.

Chemische Verwitterung tritt in der Namibwüste auf. Auch für andere Wüsten ist ähnlich weitgehende chemische Verwitterung anzunehmen.

Der Hauptvorgang ist auch in der Wüste Kaolinisierung.

Die Kieselsäure bei der Spaltung tonerdehaltiger Gesteinsbestandteile wandert nicht weit, sondern führt zu weitgehenden Verkieselungen oft in nächster Nachbarschaft.

Die chemische Verwitterung in der Wüste unterscheidet sich in der hydrolytischen Spaltung der Silikate nicht von der in humiden Klimazonen. Dagegen ist ein wesentlicher Unterschied vorhanden in dem Verhalten der dispersen Phase von Al_2O_3, Fe_2O_3, auch von SiO_2, vielleicht auch von TiO_2.

VII. Über die objektive Darstellung der Grenzkurven bei Kristallen.

Von

Carl Leiß in Berlin-Steglitz.

(Mit 1 Textfigur.)

In der Beschreibung seines Totalreflektometers (Leipzig 1890, S. 11) hat C. Pulfrich gezeigt, wie man die Lichtausbreitungs-Verhältnisse in doppeltbrechenden Medien objektiv darstellen kann. Später — 1898 — habe ich dann einige Apparate konstruiert, mit denen man die Grenzkurven projizieren und auch photographisch darstellen kann. Eine Beschreibung dieser Apparate mit photographischen Reproduktionen habe ich damals in den »Sitzungsberichten der Berl. Akademie **1899**, 42—47 und 178—179«, ferner in der »Zeitschrift für Kristallographie **30** (1899) 357—363« gegeben. Jene von mir photographisch dargestellten Kurven geben — worauf ich damals auch schon hingewiesen habe — kein genaues Bild der Kurven, sondern zeigen eine gewisse Verzerrung oder besser eine Art »Überhöhung«, die ihre Ursache in der Apparatur hat und bei jener Anordnung auch nicht zu vermeiden ist.

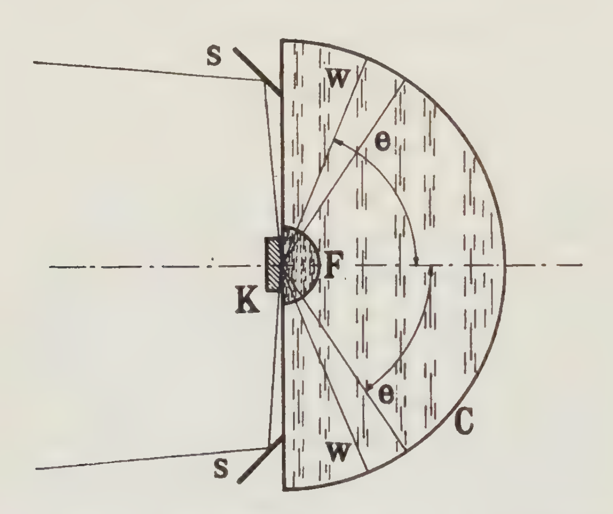
Um die Grenzkurven ohne Verzerrung für einen kleineren Kreis objektiv darzustellen — nicht direkt zu photographieren —, schlug E. A. Wülfing (Sitz.-Berichte der Heidelberger Akademie d. Wissensch. **1912**, 19. Abhandlung) eine andere Anordnung vor. Wülfing umgab die eigentliche Flint-Halbkugel mit einer sphärischen Glasschale, deren Radius so groß ist wie der um den Brennpunktabstand vermehrte Radius der Halbkugel.

Da es optisch außerordentlich schwierig ist, eine wirklich genau sphärische Schale herzustellen, und auch mechanisch gewisse Schwierigkeiten bestehen, die Schale genau zentrisch zur Halbkugel zu lagern, schien mir eine Anordnung empfehlenswert, die optisch ohne Schwierigkeiten wirklich

exakt hergestellt werden kann, und bei der die Grenzen als Raumkurven mathematisch genau zur Abbildung gelangen.

Untenstehende Figur zeigt die neue Anordnung. An Stelle der matten sphärischen Glasschale benutze ich eine aus Kronglas gefertigte Halbkugel, in welche die eigentliche aus Flintglas gefertigte Refraktoskop-Halbkugel eingekittet ist. Eine derartige, auf der sphärischen Fläche mattierte Kronglas-Halbkugel hat gegenüber der Glasschale noch den Vorzug, daß man ohne Vergrößerung der eigentlichen Flintglas-Halbkugel die Kurven noch merklich größer erhält als mit der Wülfingschen sphärischen Glasschale.

Photographisch lassen sich diese auf der mattierten Oberfläche der Kronglas-Halbkugel abgebildeten Grenzkurven nur festhalten, wenn man



Erläuterung der Figur: F = Flintglas-Halbkugel, C = Kronglas-Halbkugel mit mattierter Kugelfläche als Auffangschirm, K = Kristall in Zylinderform, ss = kreisförmiger, den Kristallzylinder umschließender Reflektor für die eintretenden Strahlen, w und e deuten die Grenzstrahlen des Kalkspates an ($w = 67^\circ 6' 50''$, $e = 55^\circ 40'$).

— wie das Wülfing tat — indirekt photographiert, also mit einem besonderen photographischen Apparat die auf der Oberfläche der Kronglas-Halbkugel abgebildeten Grenzkurven wie jeden anderen Gegenstand aufnimmt.

Der Krümmungsradius der Kronglas-Halbkugel berechnet sich nach der Formel:

$$R = r - \frac{1,5 \times r}{n - n'}.$$

r ist der Radius der eigentlichen aus Flintglas gefertigten Refraktoskop-Halbkugel, n der Brechungsindex des Glases der Refraktoskop-Halbkugel und n' der Brechungsindex des Kronglases der großen als »Auffangschirm« dienenden Halbkugel.

Der Krümmungsradius der üblichen Refraktoskop-Halbkugel beträgt 15 mm und der Brechungsindex 1,80. Nehmen wir den Brechungsindex des Glases für die Kronglas-Halbkugel zu 1,50 an, so erhalten wir eine Kronglas-Halbkugel mit einem Radius von 90 mm gegenüber einem Radius von 35 mm bei der mattierten Wülfingschen sphärischen Glasschale. Der Brennpunktabstand wird also um 55 mm größer.

VIII. Sur les formes cristallines de notation compliquée.

Par

M. H. Ungemach à Paris.

La minéralogie est une science naturelle — elle l'était du moins à ses débuts. Mais qui oserait dire aujourd'hui qu'un minéralogiste soit un naturaliste? La partie descriptive de notre science est, depuis une génération, reléguée au second plan. Quant à la systématique, qui exerce encore, dans les autres sciences naturelles, la sagacité de tant de savants, elle a cessé de préoccuper nos chercheurs: une classification chimique règne en maîtresse incontestée, et le nom de notre vénéré jubilaire y restera toujours attaché.

Des buts plus profonds attirent maintenant ceux qui se contentaient autrefois de rechercher des minéraux nouveaux ou, faute de mieux, de décrire les nouveautés que pouvaient présenter des trouvailles récentes de minéraux connus. Ce sont les problèmes de la constitution de la matière qui accaparent l'attention des cristallographes, et cette tendance a été décuplée récemment par l'admirable découverte qui permet de toucher du doigt la structure intime des cristaux. Observateurs et théoriciens se tournent de plus en plus vers la pratique des rayons X.

On pourrait croire que l'ancienne cristallographie, qui ne s'occupe que des formes extérieures des cristaux, ait perdu, non pas tout intérêt, mais toute importance théorique. Beaucoup de bonnes volontés observatrices, rebutées par les difficultés des méthodes nouvelles, s'imaginent que le goniomètre est une machine désuète, et que les résultats qu'on en peut obtenir, et qui autrefois suffisaient à occuper la vie et à perpétuer le nom d'un homme, ne valent plus la peine d'être publiés.

Cependant, le développement harmonieux d'une science n'est possible que si tous ses aspects sont étudiés dans un esprit de critique comparative constante. Dans une science comme la minéralogie, dont l'intérêt exceptionnel réside dans le fait qu'elle touche, plus que toute autre, à des

disciplines nombreuses et variées, il est nécessaire de garder un contact étroit entre toutes les parties du domaine. La cristallographie géométrique n'a pu se désintéresser des découvertes optiques: elle s'y est adaptée, comme la cristallographie en général a dû faire grand état de la chimie. Il est impossible que le développement des théories sur la structure interne des cristaux se désintéresse de leurs formes extérieures. Or, comme le sens spéculatif et le sens d'observation n'habitent que rarement le même cerveau, il faut que ceux qui possèdent le second fournissent aux premiers des faits incontestables. Aux théoriciens à les digérer, à concilier ceux qui leur viennent de différents côtés, par le microscope, par le goniomètre et par la plaque radiographique. Que les simples mesureurs de cristaux ne se découragent pas: ils ont un rôle à remplir.

C'est dans cet esprit que j'ai pensé faire œuvre utile en exposant ici des observations et des réflexions relatives à un phénomène que j'ai longuement étudié, à savoir celui des formes cristallines importantes de notation compliquée.

Si la loi d'Haüy sur les troncatures rationnelles simples reste la base de toute la cristallographie malgré les exceptions qu'elle comporte, celles-ci méritent cependant qu'on s'en préoccupe, qu'on en fasse la critique et qu'on cherche à les ramener, elles aussi, à une loi d'observation. C'est à cette critique que nous allons nous livrer d'abord, pour prouver que les exceptions véritables sont infiniment plus rares qu'on ne le pense, et se réduisent en fait, pour toute la minéralogie, à une douzaine de cas.

Avant d'aller plus loin, il me faut ici rappeler, sans parler des travaux purement théoriques, les innombrables et belles observations généralisatrices de Goldschmidt, dont les conclusions sont parfois contestables, mais dont les aperçus sont d'une originalité si sagace et si pleine d'idées. Plusieurs autres savants se sont occupés spécialement de cette critique générale des formes; il faut citer Baumhauer et surtout M. G. Friedel, qui a montré[1]) dans un travail des plus intéressants, l'avantage qu'il y avait souvent à donner à la loi d'Haüy le développement de Bravais, plus riche en significations. Je reviendrai plus d'une fois sur ce travail.

Il m'est impossible cependant de ne pas dire que si, dans bien des cas, la loi de Bravais donne effectivement une signification plus précise aux paramètres, elle a malheureusement dans d'autres cas l'effet inverse. Dans de nombreux minéraux, par exemple, la base (001) ou (0001) fait défaut ou manque totalement d'importance, tandis que la loi de Bravais lui donne presque toujours une densité et par conséquent une probabilité très élevée. Pour la détermination de l'importance des formes, si le cas

1) Bull. Soc. Min. 30 (1907), p. 326.

de la wapplérite est très suggestif, celui de la barytine ne l'est pas moins, mais dans l'autre sens.

C'est dans le domaine de la loi de Bravais qu'on a le plus de chances de découvrir une loi pour les exceptions, mais comme on n'en est pas encore là, j'ai préféré rester sur le terrain solide de la bonne vieille loi d'Haüy. La loi de Bravais, de haute volée, veut indiquer le rang d'importance des formes d'une substance cristallisée, mais elle comporte de multiples exceptions. La loi d'Haüy, plus modeste, ne dit pas que tous les plans de notation simple existent, mais que ceux qui existent sont simples. Et ses exceptions sont très rares.

Il importe avant tout de faire un tri parmi les formes «anormales», qui commencent à encombrer les tableaux minéralogiques, et d'éliminer tout d'abord de la discussion les faces accidentelles. Bien qu'un tel terme soit des plus vagues, et que des phénomènes d'origine très diverse puissent être confondus sous cette appellation, on peut y ramener surtout les faces simulées, les faces courbes et les faces dites vicinales. Les deux premières classes sont à éliminer d'emblée; la troisième demande plus de ménagements.

Voici comment je crois devoir définir une face vicinale: plan réfléchissant, mesurable avec exactitude, mais dont les caractéristiques ne sont pas déterminables. La face simple dont elles se rapprochent, comme l'indique leur nom, peut être absente ou présente, différence qui est probablement essentielle au point de vue de leur origine, évidemment variable, mais non pas toujours déterminable. Qu'elles la doivent à la corrosion, ou au contraire aux courants provenant des variations de concentration dans les eaux mères pendant la croissance des cristaux, ou à toute autre cause, elles ne rentrent pas dans le cadre de cette note.

J'ai dit que le caractère distinctif des vicinales était l'indétermination de leurs symboles. D'autres préféreraient peut-être le terme: irrationalité. Mais quelle est la limite de l'irrationalité? La simplicité même des caractéristiques n'a pas de critère: une face de notation (532) peut être considérée comme compliquée dans un minéral pauvre en formes, ou bien comme simple, par exemple dans la pyrite, par comparaison avec les nombreuses formes plus compliquées. D'autre part le terme d'indétermination peut paraître erroné, car enfin les vicinales décrites l'ont été avec une notation définie. Mais c'est un trompe-l'œil: quand on se donne la peine de recalculer les valeurs données, on trouve toujours que les angles mesurés conduisent tout aussi bien, souvent mieux, à des notations différentes de celles proposées par l'auteur. Les notations données peuvent parfois indiquer la position exacte d'une face, mais il est toujours abusif d'en faire état pour établir une forme. Chaque cristal, et à plus forte raison chaque localité, a ses faces vicinales particulières.

Malheureusement, l'état de perfection des cristaux n'est pas tel qu'il soit toujours facile de déterminer si une face est accidentelle ou non. Des formes très simples, déterminables sans ambiguïté par la comparaison avec de bons cristaux, peuvent présenter dans des échantillons moins bons des irrégularités d'angles telles, qu'un calcul basé sur un rapport d'axes exact conduirait à des notations «vicinales». Tous les degrés existent entre les cristaux parfaits, où les irrégularités de mesure sont proches de la limite de sensibilité des appareils, jusqu'aux cristaux absolument inutilisables. Il est impossible d'éviter une certaine dose d'arbitraire dans la détermination de la valeur des formes.

C'est une des raisons pour lesquelles il est indispensable de ne baser des théories que sur des formes indiscutablement établies, et si possible par des observateurs différents dans des gisements différents.

Quoi qu'il en soit, je prétends qu'il est presque toujours possible, quand on a l'expérience voulue, de tirer une ligne nette partageant la liste des formes d'un minéral en formes typiques et en formes accidentelles. Tout le monde comprendra si je donne l'exemple suivant: Dans la zone [(110), (001)] de la barytine, les cristaux d'une infinité de localités fournissent, plus ou moins complète, la série typique: (111), (223), (112), (113), (114), (115), (116). Mais la zone ne s'arrête pas là. Tous ceux qui ont mesuré suffisamment de cristaux de barytine savent qu'on pourrait continuer la liste par (117), (118), (119) etc., et qu'il est facile de donner de nombreux exemples de faces correspondant à ces notations; mais il serait tout aussi facile d'établir toutes les «formes» intermédiaires possibles: (2.2.13), (2.2.15), (3.3.22) etc. etc. Pareille chose n'existe pas pour la série typique. Je pose en fait qu'aucun cristal de barytine ne présente la forme (2.2.11), par exemple, à plus forte raison une forme de notation plus compliquée, entre (115) et (116). Outre le fait que les faces entre (116) et (001) sont toujours de qualité moindre, le fait que chaque cristal fournit des valeurs d'angles différentes caractérise ces faces comme accidentelles. Dans le même minéral, presque toutes les macropyramides sont accidentelles, ainsi que les nombreuses formes de la zone [(110), (011)].

Quelle que soit l'origine de ces faces et l'intérêt que présente d'ailleurs leur étude, il semble évident qu'elles n'ont rien à voir avec la structure réticulaire, et que les théoriciens de la constitution intime des cristaux n'ont pas à s'en préoccuper. A ce point de vue, il est parfaitement légitime de les considérer comme négligeables. Comme la grande majorité des formes compliquées enregistrées jusqu'ici appartient à ce groupe, il est compréhensible que les théoriciens ne se soient pas occupés d'avantage d'un autre groupe, beaucoup moins nombreux, mais d'autant plus intéressant, que je vais essayer de débrouiller.

Mais d'abord, jusqu'à quelle limite une notation est-elle à considérer comme simple? Je ne reviendrai par sur les idées que j'ai exprimées autrefois [1]) à propos de la datolite, au sujet du développement des zones, et qui sont en désaccord avec la loi de complication de Goldschmidt. Mais les mêmes faits d'observation, encore multipliés depuis, me font énoncer ici que:

1° les formes sont d'autant plus simples et importantes que la somme de leurs indices d'après Miller est plus petite;

2° pour être encore simple, une notation de Miller ne doit pas donner, par addition de ses caractéristiques, une somme supérieure à 10.

Ainsi énoncée, la règle n'a pas l'aspect bien mathématique, évidemment. Mais à l'usage, on sera frappé de voir à quel point elle concorde avec les faits. Elle implique notamment que, dans les zones primordiales, les indices 8 et même 9 sont encore simples, et par conséquent les formes du type (117), (108), (190) etc. encore assez communes, tandis que dans les zones secondaires le plus grand indice d'une forme simple n'atteint que rarement 5. Et c'est ici qu'intervient utilement la loi de Bravais, qui, entre les formes d'égales caractéristiques, désigne presque toujours comme les plus importantes celles dont la densité réticulaire est la plus forte.

Mais tout ceci implique, avant tout, un choix judicieux de la forme primitive et cela nous fait toucher du doigt un des défauts de critique dont souffrent tous les traités récents.

Pour trop de minéraux, l'image qu'on se fait de leurs propriétés géométriques est encore défigurée par un rapport d'axes inadéquat. Depuis que la classification chimico-isomorphique de Groth est, à juste titre, définitivement adoptée, beaucoup de savants ont préféré se laisser guider, dans la fixation des constantes géométriques des minéraux, par des considérations qui n'ont rien à voir avec la loi fondamentale d'Haüy. On sait combien la recherche de relations d'isomorphisme, ou encore des idées préconçues sur la pseudo-symétrie, ont conduit à fausser les caractères cristallographiques de certains minéraux. Or, beaucoup de formes compliquées ne doivent leurs caractéristiques anormales qu'au mauvais choix des paramètres fondamentaux.

J'ai eu l'occasion de relever autre part les cas de la stibiotantalite et de la valentinite. M. Friedel, dans le mémoire déjà cité, en a relevé d'autres, surtout celui, particulièrement flagrant, de l'eudidymite. Il y a encore beaucoup à faire dans cet ordre d'idées, et on ne saurait trop insister, auprès de ceux qui ont l'occasion de décrire un minéral nouveau, pour que, avant tout, le rapport d'axes soit tel que le réclame la loi des

1) Zeitschr. f. Kristallogr. **49** (1911), p. 461.

troncatures rationnelles simples, ou, mieux encore, la loi de Bravais. Ce n'est que si cette condition primordiale est remplie que les comparaisons avec d'autres minéraux ont une valeur quelconque. Mieux vaut laisser des minéraux dans l'isolement que de fonder des familles aussi artificielles que, par exemple, celle qui unit, à leur corps défendant, la chalcostibite, l'emplectite, la sartorite, la zinckenite et l'andorite. Il est évidemment fâcheux que des composés chimiques analogues se refusent à être isomorphes; mais il est encore plus fâcheux de laisser croire qu'ils le sont, en leur imposant des constantes géométriques arbitraires et trompeuses.

Goldschmidt a redressé beaucoup de cas de ce genre; malheureusement les paramètres qu'il a préconisés dans ses ouvrages, notamment dans l'«Index der Kristallformen», n'ont pas été adoptés dans les traités récents, de crainte de confusion, sans doute, plus que par routine. Mais comme il n'y a guère de minéral qui n'ait, dans le cours des temps, été orienté de plusieurs façons différentes, il n'y aurait guère eu d'inconvénient à en introduire une nouvelle, d'autant plus qu'il s'agit souvent de revenir à une interprétation ancienne et meilleure. Le plus complet de tous les traités et le mieux tenu à jour étant celui de Dana, c'est celui-là que nous prendrons comme base.

Dans la plupart des cas où une simplification générale des formes enregistrées par Dana est souhaitable, elle peut se faire d'une façon très simple, par doublement d'un ou de deux axes. C'est le cas pour les minéraux suivants: krennerite, diaphorite, dufrénoysite, baumhauerite, laurionite, daviesite, brookite, chessylite, wollastonite, astrophyllite, nepheline, feldspath, rhodonite, roselite, wagnerite, syngenite, chalcomenite.

Pour les suivants, un ou deux axes sont à tripler: herderite, columbite, rathite, orpiment, prehnite; ou à quadrupler: plagionite, cosalite.

Le système monoclinique entraîne parfois un changement plus profond, par permutation d'un orthodome avec la base. C'est le cas pour la malachite, la linarite, le triphane où les orientations à adopter sont celles de Goldschmidt, et la lorandite, où un rapport d'axes plus rationnel transforme en (001), ($\bar{1}$01), (101) les formes ($\bar{1}$01), (101), (100) de Krenner[1]).

Ces transformations simples suppriment déjà bon nombre de cas de complication artificielle de notations, mais elles n'ont pas d'autre impor-

---

1) Ces éléments nouveaux sont: $a:b:c = 0{,}5396:1:1{,}0867$; $\beta = 75^{0}22'$. Les formes certaines deviennent alors, avec les lettres de Goldschmidt: a(101), q(012), ε(023), x(011), e(021), m(031), u(041), α(232), h(585), w(141), c($\bar{1}$03), β(501), l(122), $\varkappa$($\bar{1}$21), k($\bar{1}$22), r($\bar{1}$23), n($\bar{5}$45), f(113), v(112), s(110), ζ($\bar{2}$21), p($\bar{1}$11), y($\bar{1}$12). Quant aux formes γ, j, g, i, pressées dans l'étroit espace entre (112) et (113), les nouveaux paramètres montrent bien ce qu'elles sont: des formes accidentelles de notation approximative: (4.4.11), (338), (5.5.13), (225).

tance théoriques et je n'y insisterai pas. Il n'en est pas de même quand l'orientation et les paramètres d'un minéral ont été délibérément choisis, en opposition avec la loi d'Haüy, pour mettre en évidence des relations d'isomorphisme trompeuses. C'est le cas pour la danburite, la chalmersite, et les humites.

Dana donne — et tout le monde après lui, sauf Goldschmidt — à la danburite les constantes:

0,5444 : 1 : 0,4807, et à la topaze celles, très voisines:
0,5285 : 1 : 0,4770.

Isomorphisme parfait, semble-t-il, malgré les formules chimiques qui ne dénotent aucune parenté étroite. Mais ce pseudo-isomorphisme est un leurre, obtenu par un double artifice. En réalité, la topaze devrait avoir un axe c double, tandis que c'est l'axe b de la danburite qui devrait être doublé[1]. Il n'y a plus, il est vrai, aucune analogie isomorphique entre les deux minéraux. C'est regrettable, mais c'est un fait.

Pour la chalmersite ($CuFe_2S_3$!) les paramètres déterminés par Hussak pour faire ressortir une isomorphie avec la chalcosine (Cu_2S!) sont inadmissibles. L'axe a est à tripler; après permutation des axes a et b le rapport d'axes logique devient:

$$a : b : c = 0{,}5820 : 1 : 0{,}5608.$$

Les formes se simplifient alors de la façon suivante:

Hussak: (103), (111), (236), (233), (263), (136), (1.9.12),
H. U.: (011), (131), (122), (121), (221), (112), (314).

Qu'il ne puisse plus être question d'isomorphisme avec la chalcosine, c'est ce qui ne saurait étonner quand on considère les formules chimiques et tous les caractères des cristaux, à part l'approximation à la symétrie sénaire et les macles $m(g^2)$.

Le groupe des humites est certainement un des plus intéressants du monde minéral. Les relations chimiques et physiques indéniables qui en unissent les trois membres les plus connus font paraître naturels les efforts tendant à rapprocher leurs propriétés géométriques. Le résultat auquel est arrivé v. Rath est si séduisant dans sa simplicité apparente qu'il a été adopté à peu près universellement. Il semble presque sacrilège de porter la main sur cet édifice si connu qu'il est bien inutile de le développer ici. Et cependant, l'harmonie entre les paramètres des trois minéraux est obtenue d'une façon si artificielle qu'il n'est pas possible de la justifier autrement que par le raisonnement à priori d'une relation cristallographique nécessaire.

---

1) Avec la permutation d'axes qu'impose l'usage, le rapport d'axes logique de la danburite est: $a : b : c = 0{,}9185 : 1 : 0{,}8829$. Les formes se simplifient et les séries zonaires se développent normalement.

D'ailleurs, dès 1876, Des Cloizeaux s'était affranchi de cette idée préconçue, et il propose, dans une lettre à v. Rath[1]) de nouvelles orientations qui sont un progrès sensible. Celle pour la humite est celle-là même (avec permutation d'axes) que je voudrais recommander.

Il est de toute évidence que les caractéristiques des formes des trois minéraux réclament une simplification. Quant à la prolectite, peu connue du reste, le rapport d'axes qu'on lui a imposé pour la faire rentrer dans le groupe est encore plus forcé.

Ici encore, c'est Goldschmidt qu'on devrait suivre, et adopter les orientations qu'il propose dans son «Index», mais en doublant ses axes *a* et *c*. On arriverait alors à une simplification tout à fait satisfaisante, et voici quel serait, pour la clinohumite par exemple, l'aspect du tableau des formes:

v. Rath: (101), (010), (001), (016), (014), (012), (011), (323), (111), (121)
H. U.: (001), (010), (100), (310), (210), (110), (120), (013), (012), (011)

v. Rath: (109), (107), (105), (103), (100), $(\bar{1}01)$, $(\bar{1}03)$, $(\bar{1}05)$, $(\bar{1}07)$, $(\bar{1}09)$
H. U.: (201), (302), (101), (102), $(\bar{1}04)$, $(\bar{1}02)$, $(\bar{1}01)$, $(\bar{3}02)$, $(\bar{2}01)$, $(\bar{5}02)$

v. Rath: (125), (113), $(\bar{1}23)$, $(\bar{1}11)$, $(\bar{3}21)$, (236), (129), (115), $(\bar{1}13)$, $(\bar{1}27)$
H. U.: (111), (112), $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}12)$, $(\bar{1}13)$, (234), (211), (212), $(\bar{2}12)$, $(\bar{2}11)$

v. Rath: (1.2.13), (117), $(\bar{3}29)$, $(\bar{1}15)$, $(\bar{1}.2.11)$, $(\bar{1}.2.15)$, $(\bar{1}17)$
H. U.: (311), (312), $(\bar{3}13)$, $(\bar{3}12)$, $(\bar{3}11)$, $(\bar{4}11)$, $(\bar{4}12)$.

Si la loi, essentielle à mon avis, des troncatures rationnelles simples est ainsi satisfaite, une particularité intéressante des deux minéraux monocliniques n'est plus mise en évidence: c'est le fait qu'ils peuvent être rapportés à des axes rectangulaires.

Dans les orientations de v. Rath, les formes + et — homologues ont mêmes valeurs angulaires, et c'est un fait si curieux qu'il est compréhensible qu'on ait tenu à lui donner le pas sur le postulat fondamental de la simplicité des notations. Mais on en serait bien plus impressionné, si les propriétés optiques ne prouvaient pas que chondrodite et clinohumite sont franchement monocliniques, et que des axes rectangulaires ne font que masquer ce fait, comme le remarque Des Cloizeaux.

Réorientés comme il vient d'être dit, les trois minéraux en question restent comparables et continuent à montrer une certaine périodicité. Je renvoie à ce sujet aux notes de Goldschmidt dans l'«Index». Seulement, au lieu qu'avec les paramètres v. Rath la humite se place entre les deux autres minéraux, avec les paramètres Goldschmidt c'est à la clinohumite qu'appartiennent les propriétés moyennes. D'autre part, les différences de composition chimique sont si faibles et malgré les travaux de Penfield,

---

1) N. Jahrb. 1876, p. 642.

si peu certaines qu'elles ne peuvent servir à étayer l'hypothèse qui a prévalu jusqu'ici, quelque séduisante qu'elle soit en apparence.

Il faut résolument rentrer dans le domaine des faits et se baser sur le roc inébranlable de la loi cristallographique fondamentale.

Il arrive trop souvent que deux corps sont à priori considérés comme isomorphes, et que leur orientation soit truquée pour faire ressortir cette relation supposée. Prenons le chemin inverse pour un minéral dont la liste de formes est choquante, et voyons à quoi on arrive par le chemin logique dont le point de départ est la loi d'Haüy.

Après v. Rath qui n'avait que de mauvais cristaux, la ménéghinite a été décrite à peu près simultanément par Krenner et Miers. Tous deux se prononcèrent pour la symétrie orthorhombique et donnèrent un certain nombre de formes concordant parfaitement. Ne considérons d'abord que les formes pyramidales enrégistrées par les deux auteurs, et qui sont (notation Miers):

(184), (142), (121), (342), (221), (144), (122), (344), (111).

Des transformations simples qu'on peut faire subir à cette liste, celle qui donne les résultats les plus satisfaisants au point de vue de la simplification des notations consiste à quadrupler l'axe a et à doubler l'axe c. Les formes en question deviennent, après permutation des axes a et b:

(212), (111), (121), (131), (141), (112), (122), (132), (142).

Le rapport d'axes est

$$a : b : c = 0{,}4727 : 1 : 0{,}3433.$$

Les domes et prismes deviennent:

(102), (203), (101), (021), (034), (011), (043), (160), (140), (130), (120), (110), (520), (310).

Comparons maintenant, et non pas, comme Krenner et Schmidt, avant l'opération nécessaire de simplification, le ménéghinite avec le minéral qu'à priori on doit supposer isomorphe: la jordanite, et nous constaterons:

1° que les deux listes de formes concordent sans être, d'ailleurs, identiques;

2° que les clivages sont identiques;

3° que les rapports d'axes sont sufisamment voisins (jordanite):

$$a : b : c = 0{,}4945 : 1 : 0{,}2655.$$

Toutefois la jordanite est monoclinique, comme le prouvent les observations concordantes et minutieuses de Baumhauer et de Solly.

Mais la ménéghinite ne le serait-elle pas aussi? Constatons d'abord que Miers et Krenner soulignent le facies souvent monoclinique de leurs cristaux; d'autre part, que la base n'existe pas, ou à peine comme face

linéaire, et qu'une obliquité de l'axe a ne pourrait qu'être calculée. Or, dans la jordanite pseudo-orthorhombique, l'angle β est de 89° 26′. Admettons un angle de quelques minutes seulement plus rapproché de 90°, et l'obliquité éventuelle de l'axe a de la ménéghinite cesse d'être perceptible directement. Mais il y a mieux: Miers établit une série de formes accessoires très compliquées que voici:

(24.24.13), (18.24.13), (12.24.13), (6.24.13)
(12.24.11), (6.24.11).

Ces formes sont extrêmement voisines de (221), (342), (121), (142). Avec le nouveau rapport d'axes, ces formes deviennent (141), (131), (121), (111), qui appartiennent à la série normale. Après avoir lu les explications de Miers, il ne peut guère subsister de doute au sujet de cette zone aberrante: il est infiniment probable qu'il s'agit de la zone normale légérement déviée, soit par suite de groupements hypoparallèles, mentionnés du reste par Miers, soit par suite de macles. Rien en effet ne ressemble à cette zone dénonciatrice de la ménéghinite autant que les zones correspondantes produites, dans la jordanite, par les macles (101) et ($\bar{1}$01), et qui font apparaître juxtaposées, légèrement déviées l'une par rapport à l'autre, les zones [(111), (010)] et [($\bar{1}$11), (010)]. M. Groth, à qui est dû le premier établissement (Tabellarische Übersicht 1898) de l'orientation préconisée ici, a parfaitement raison de soupçonner le caractère monoclinique de la ménéghinite.

La chalcostibite est un autre exemple de mauvais choix des axes cristallographiques. La simple inspection des formes connues jusqu'ici amène irrésistiblement à chercher une simplification, d'ailleurs facile. Il suffit de prendre comme octaëdre primitif τ(261) de Penfield; ce qui triple l'axe a et quadruple l'axe c et donne, après permutation des axes a et b, le rapport suivant:

$$a : b : c = 0{,}6275 : 1 : 2{,}4082.$$

Mes observations sur les magnifiques cristaux de Rar-el-Anz (Maroc) m'ont permis d'enrichir beaucoup la liste de formes, et de justifier de la façon la plus complète ces nouveaux paramètres. Voici les formes que présentent mes cristaux, excessivement riches, très accessibles à la mesure malgré l'altération constante de leur surface, qui remplace l'éclat métallique par l'éclat gras très particulier d'une substance bleue et verte non déterminée.

Presque toutes les formes antérieurement connues se trouvent dans cette liste; les quatre formes compliquées de Spencer font seules exception, et ne peuvent y être introduites que par une complication plus grande encore: (7.12.24), (7.12.30), (7.12.36), (5.9.24). Ces formes, du reste très réduites, demandent confirmation. Par contre, les deux formes constantes de la chalcostibite, si compliquées avec l'ancien rapport d'axes, deviennent (143) et (237), et les domes importants ont tous des notations des plus simples.

(001)	1.0.11	1.1.14	718	127	1.4.11
(100)	109	1.1.12	213	125	143
(010)	107	1.1.10	323	124	142
(0.1.14)	105	119	325	123	141
(0.1.12)	104	118	328	122	1.5.25
019	103	117	437	241	1.5.10
017	205	116	—	—	154
016	307	115	547	—	152
015	409	114	6.5.14	258	151
029	305	113	—	1.3.10	165
014	203	112	239	138	1.7.14
027	101	111	237	137	176
013	520	332	469	132	172
025	110	331	467	131	171
012	120				
035	130				
023	140				
011	150				
021	170				

Nous arrivons maintenant à une troisième catégorie de formes compliquées: ce sont celles qui, en nombre notable dans un même minéral, seraient toutes à la fois simplifiables par un même changement de paramètres, mais dont la simplification entraînerait la complication des formes dominantes du minéral.

M. Friedel a attiré l'attention sur des cas de ce genre. Il a montré (op. cit. p. 430) que les anomalies constatées dans certains minéraux, lorsqu'on leur applique la loi de Bravais, pouvaient s'expliquer par l'hypothèse d'un réseau secondaire. Il donne comme exemples de «double période» la coquimbite, la leadhillite, la mirabilite et la muscovite, et les développements qu'il donne à son hypothèse du double réseau la font paraître très plausible. Je ne sais jusqu'à quel point les théoriciens de la constitution de la matière cristallisée l'adopteront, mais il est certain qu'elle rend fort bien compte des particularités de certains minéraux. Voici, en peu de mots, et presque dans les termes de M. Friedel, de quoi il s'agit:

Dans certains minéraux, il existe un réseau principal qui classe sans ambiguïté les formes importantes, et un autre réseau, multiple simple du précédent, dont les plans réticulaires de grande densité sont des formes secondaires connues, qui, dans le réseau principal, se classeraient très loin et seraient inexpliquées par la loi de Bravais. Le réseau principal serait

le réseau cristallin, le réseau secondaire pourrait être considéré comme représentant le réseau matériel.

Je vais montrer ici quelques cas de ce genre, pour expliquer la complication des formes de plusieurs minéraux.

Dans le gisement si curieux que j'ai eu la chance de découvrir au Maroc, à Rar-el-Anz, les splendides cristaux de chalcostibite qui en font l'intérêt principal sont accompagnés de dolomite en cristaux des plus intéressants. Leur forme dominante est $(40\bar{4}1)$[1]) associée à (1120), (0001), (8.4.12.1), (0221) largement développés. Les autres formes ont des faces plus réduites; en voici la liste:

(8.4.12.1), (8.20.28.3), (4.12.16.1), (6.8.14.1), (12.20.32.13), (2461), (8.16.24.1), (4.8.12.5), (8.12.20.5), (20.4.24.1), (20.40.60.1), (24.16.40.5).

(2131), (4371), (7.6.13.1), (2352), (3.14.17.1), (5.10.15.1), (6.5.11.1), (4592), (5.9.14.2), (1.14.15.2), (11.2.13.0), (2130), (1011).

(6.7.13.5), (10.11.21.8), (2573)[2]).

Sans doute, le clivage et les relations évidentes de la dolomite avec les autres carbonates rhomboëdriques fixent nécessairement son réseau principal. Mais il est très remarquable que ce n'est pas, comme dans la calcite, le rhomboëdre de clivage, mais bien (4041) qui paraît être le plan le plus dense du réseau. En effet, les douze premières formes de la liste ci-dessus se simplifient énormément si l'on quadruple l'axe c, et deviennent:

(2131), (2573), (1341), (3472), (3.5.8.13), (1232), (2461), (1235), (2355), (5161), (5.10.15.1), (6.4.10.5).

Les autres formes, sauf les trois dernières, et y compris celles qui n'existent pas à Rar-el-Anz, mais qui sont connues d'autre part, ne sont pas compliquées notablement par le quadruplement de l'axe.

Du reste, la calcite a également, mais très faiblement, des tendances à faire de (4041) la forme primitive d'un réseau accessoire; l'importance de l'isocéloëdre (8.8.16.3) en est une première preuve. Il y en a une autre; mais à ce propos je crois utile d'ouvrir une parenthèse.

---

1) J'emploie les notations de Bravais, malgré les conseils de M. Groth, qui a écrit quelque part que la routine et la force d'inertie feraient sans doute employer, longtemps encore, ces notations pour des minéraux ternaires, alors que les notations à trois caractéristiques de Miller sont seules appropriées. A mon avis, ce n'est pas par routine qu'on le fait, mais à cause des multiples avantages pratiques que présentent les notations sénaires, qui demanderaient à être énumérés et mis en valeur, mais ailleurs qu'ici.

2) Sauf (8.4.12.1), toutes ces formes sont hémièdres, droites en grande majorité, sauf (20.4.24.1) et (20.40.60.1) qui sont gauches. Le trait qui devrait surmonter la troisième caractéristique a été omis.

Il est intéressant de déterminer, d'une manière arithmétique, la notion de l'importance d'une forme. Cette importance dépend de trois facteurs: la fréquence, le développement et la distribution géographique, car il est évident qu'une forme est d'autant plus importante que ses faces sont plus communes et plus larges dans un gisement, et plus est grand le nombre de gisements où elle se rencontre. Voici comment on peut donner une expression chiffrée à cette notion, pour un minéral donné:

Dans chaque combinaison connue, les formes représentées reçoivent un coëfficient variant de 1 à 5, suivant leur plus ou moins large développement, 5 étant la note d'une forme composant à elle seule une combinaison, 4 celle d'une forme très dominante, et ainsi de suite. Ces coëfficients de combinaison sont additionnés pour chaque forme, et leur somme est multipliée par le nombre de localités différentes où cette forme se rencontre. Les produits obtenus donnent l'indice d'importance de chaque forme, proportionnel à celui, réduit à 1000, de la forme ayant le produit le plus élevé.

Ce calcul donne une énorme prépondérance aux formes vraiment communes des minéraux communs, ce qui est justice. Pour illustrer le résultat obtenu, je crois intéressant de donner ici les listes des 12 formes les plus importantes de la calcite, ainsi que des argents rouges, minéraux que j'ai particulièrement étudiés et sur lesquels j'ai de nombreux renseignements inédits:

Calcite		Pyrargyrite		Proustite	
Forme	Indice d'importance	F.	I.	F.	I.
(2131)	1000	(1120)	1000	(1120)	1000
(0112)	856	(0112)	608	(2131)	607
(0221)	488	(1011)	325	(0112)	424
(1010)	485	(2131)	301	(1011)	156
(1011)	375	(1010)	230	(0221)	149
(4041)	182	(2134)	167	(1010)	101
(0001)	91	(1123)	80	(1014)	28
(1120)	29	(1671)	72	(3587)	23
(3251)	22	(1232)	48	(2134)	21
(2134)	11	(1014)	36	(4150)	18
(1341)	10	(3251)	29	(3145)	11
(0332)	8	(7.4.11.6)	27	(10.0.10.1)	7
(5382)	7	(2358)	13	(1123)	6

L'examen de ce tableau est très suggestif pour tous ceux qui s'intéressent à la cristallographie descriptive.

Pour en revenir au réseau de la calcite, les 41 premières formes du tableau d'importance ne comportent que des rhomboèdres et des scalénoèdres

de la grande zone d^x, avec deux exceptions: (1341), indice 10, et (8.8.16.3), indice 3. — L'indice tombe au-dessous de 1 pour les formes suivantes, mais jusqu'à la 75e il s'agit encore de formes qui se rencontrent en développement notable dans plusieurs gisements. Or, presque toutes les formes compliquées de cette catégorie sont simplifiables, comme celles de la dolomite, par quadruplement de l'axe *c*. Les voici:

(4.8.12.5), (4.16.20.3), (2.8.10.3), (4.12.16.7), (8.4.12.1), (16.8.24.5), (24.8.32.7), (10.4.14.3), (4.16.20.9).

Un autre cas intéressant de double réseau est celui de l'anglésite. S'il existe une relation isomorphique certaine, c'est bien entre la barytine et l'anglésite. Les clivages sont les mêmes, et beaucoup de formes, rapportées à des paramètres très voisins, sont communes aux deux minéraux. Mais si la forme primitive de la barytine est en harmonie avec l'importance de ses formes dérivées, il n'en est pas de même pour l'anglésite. Seul le doublement de l'axe *a* donne l'explication de ce qu'on peut appeler la combinaison type de ce minéral en somme peu variable, et que voici:

(001), (122), (102), (011), (110), (111), (104), (112), (120), (010), (324), (142), (124), (221).

Par l'artifice indiqué, cette liste deviendrait,

(001), (111), (011), (101), (120), (121), (012), (122), (110), (100), (132), (211), (112), (241).

Le cas de la nodorite est plus complexe. L'étude d'excellents cristaux du gisement classique de Hammam N'baïls m'a permis de déterminer exactement les caractères cristallographiques de ce minéral longtemps récalcitrant. Voici les formes typiques que j'y ai rencontrées, rapportées aux paramètres suivants:

$$a : b : c = 0,9693 : 1 : 2,1813$$ [1]

(001)	(100)	(1.1.10)	(211)	(515)	(122)
(0.1.11)	(503)	(119)	(213)	(611)	(233)
(019)	(302)	(113)	(215)	(613)	(346)
(017)	(101)	(335)	—	(913)	(457)
(016)	(102)	(337)	(313)	(726)	—
(015)	(104)	(111)	(315)	—	(530)
(013)	(106)	—	(623)	—	(350)
(011)	(108)	—	—	—	—

En outre, il y a des faces vicinales dont il sera fait mention plus loin.

1) Dans cette orientation $b\frac{1}{2}$ (111) de Césaro devient (113) $b\frac{3}{2}$, et h' (100) devient p (001).

Bien que les paramètres donnés soient les seuls possibles, comme il est facile de s'en convaincre en examinant cette liste, ils ne sont pas entièrement satisfaisants. Considérons d'abord les formes les plus importantes dont voici l'ordre:

(001), (013), (108), (113), (1.1.10), [(110), plan de macle]
(100), (101), (102), (015), (011), (111), (0.1.11), (313), (726), (503)
(215), (213), (211), (104), (106), (515).

Les cinq premières formes donnent le facies habituel des cristaux, (013) et (113) ayant toujours les faces les meilleures et les plus larges, masquant d'ailleurs, par des macles (110) presque constantes, la plus grande partie des formes macro. Si (108) et (1.1.10) étaient remplacées par (109) et (119), il n'y aurait aucun doute: le réseau principal aurait un axe *c* trois fois plus petit que celui indiqué plus haut, et la forme primitive resterait celle de Césaro. Les formes importantes de la deuxième ligne ne se compliqueraient pas trop, les trois dernières même se simplifieraient.

Toute une catégorie de notations se simplifieraient aussi: ce sont celles des faces vicinales avoisinant (001) et qui sont caractéristiques de la nodorite. Pendant longtemps, elles ont été les seules pyramides observées. Leurs notations sont:

(2.3.36), (2.5.30), (1.8.42), (2.3.21), (5.4.51), (2.1.21), (3.1.21), (5.3.42).

On voit que, d'une façon générale, leur troisième caractéristique est un multiple de 3.

Je sais bien que ces notations ne peuvent prétendre à l'exactitude, et que, comme pour toutes les vicinales, elles ne sont qu'un à peu près faisant illusion. Mais quand toute une série présente le même caractère, il y a du moins une forte présomption en faveur des notations. Pour les plus simples de ces faces, il n'y a guère de doute qu'elles s'accordent mieux avec les paramètres Césaro, et il semble bien qu'il y ait ici un cas de double période.

Mais, même en restant dans le domaine des formes principales, ce réseau n'est pas plus conforme à la loi de Bravais que celui dont l'axe *c* est triple, et qu'il est nécessaire de conserver comme réseau général. Aucune interprétation ne donne l'explication de la dissemblance des deux zones domatiques, chacune bien et harmonieusement développée. Dans le cas présent d'axes pseudo-quadratiques, ces zones devraient être homologues. Or, ces séries sont:

(0.1.11), (019), (017), (016), (015), (013), (011)
(108), (106) (104) (102), (101), (302), (503).

La première est du type soufre et indique un mode octaëdral à faces centrées, corroboré du reste par des formes comme (335), (337), (119),

(313), (315), (913), (515), dont les trois caractéristiques sont impaires. Mais la zone des macrodomes, qui reproduit exactement le type barytine, est franchement anormale.

Quoi qu'il en soit, les formes typiques importantes satisfont à la loi d'Haüy, à l'exception de (726) forme assez commune et bien développée.

Pendant longtemps, j'ai cru que l'andorite était un des meilleurs exemples de double réseau, l'un caractérisé par les paramètres classiques de Brögger, l'autre, expliquant toutes les formes accessoires, ayant un axe vertical triple. La mesure de nombreux et magnifiques cristaux d'Oruro, dont beaucoup présentent chacun plus de cinquante formes différentes parfaites, m'avaient permis d'établir une longue liste de formes typiques nouvelles, qui presque toutes réclamaient une simplification par triplement de la troisième caractéristique. Voici ces formes:

(338), (337), (335), (334), (667), (661), (12.12.1), (12.3.1), (24.12.1), (12.6.1), (631), (632), (961), (962), (304), (605), (905), (901), (607), (097), (067), (065), (095), (094), (092), (061), (0.15.2), (091), (0.12.1), (0.15.1), (0.18.1), (691), (692), (6.12.5), (361), (365), (9.18.4), (9.18.5), (391), (392), (395), (3.12.4), (3.12.2), (3.15.5).

Une pareille accumulation est extrêmement frappante et en contradiction apparente avec les formes les plus largement développées, qui s'accordent fort bien avec les paramètres de Brögger. Mais les notations de ces formes dominantes supporteraient très bien, à deux ou trois exceptions près, un triplement de l'axe *c*. Il n'en est pas de même de toute une autre série de formes, dont voici la liste:

(043), (013), (023), (041), (021), (203), (223), (443), (441), (312), (423), (641), (321), (112), (231), (481), (241), (483), (243), (261), (132), (281), (142).

Il semblait bien y avoir un cas typique de double période. Mais l'explication est autre, et je l'aurais trouvée plus facilement si les deux listes ci-dessus avaient été toujours nettement séparées. Mais outre que les formes dominantes sont les mêmes dans tous les cristaux, quelques-unes des formes accessoires des deux séries coëxistent parfois dans le même individu.

Je suis arrivé à la conviction qu'il y a en réalité deux minéraux distincts, d'angles extrèmement voisins, mais nettement différenciables. Une révision minutieuse de mes mesures m'a en effet prouvé que, dans les cristaux à formes simplifiables, les brachydomes formaient avec la base des angles plus petits, les macrodomes au contraire des angles plus grands que dans les cristaux à formes non simplifiables. Il s'agit de peu de minutes, mais un grand nombre d'excellentes mesures permet de l'affirmer. Les premiers cristaux représentent l'andorite véritable, identique à ceux des cristaux de Hongrie qu'a décrits Spencer, tandis que je rétablis pour les seconds le nom de sundtite, sous lequel ils ont été primitivement

décrits par Brögger. On s'explique fort bien que la presque identité des angles des deux minéraux[1]) ait conduit Spencer à les réunir.

J'espère pouvoir bientôt publier ailleurs mes observations sur les minéraux d'Oruro; ce n'est pas le lieu de les développer, et je renonce par conséquent à donner ici les moyens de reconnaître, à la simple inspection, les deux minéraux dont une étude chimique nouvelle est à recommander. Je vais simplement indiquer, avec les notations Brögger, d'abord les formes constantes dans les deux espèces:

100	011	112	211
210	031	111	—
110	—	221	121
230	102	331	131
120	101	—	362
010	302	—	—

puis celles qui, parmi les formes communes et largement développées, sont caractéristiques de chaque espèce:

Andorite: (095), (332) = (035), (112)
Sundtite: (021), (041), (203), (441).

Enfin les nouveaux paramètres:

Andorite: $a : b : c = 0,6807 : 1 : 1,3346$
Sundtite: $a : b : c = 0,6763 : 1 : 0,4429$.

L'andorite a remarquablement peu d'anomalies, et ses 92 formes se développent en séries harmonieuses. Mais la sundtite possède, parmi ses 85 formes, un groupe assez homogène qui jure avec le reste, et qui a l'air d'appartenir plutôt au réseau de l'andorite, où toutes ces formes existent d'ailleurs:

(035), (032), (031), (061), (091), (305), (605), (302), (301), (601), (631), (632), (362), (364), (392), (332), (331).

---

1) Voici les différences d'angles en question:

Notation Brögger. — Moyennes.

	Andorite mes.	Andorite calc	Sundtite mes.	Sundtite calc.
(111), (011)	*30° 50,5′	—	*30° 55′	—
(111), (101)	*20° 25,5′	—	*20° 20′	—
(001), (101)	33° 6,5′	33° 9,5′	33° 16,5′	33° 14′
(001), (102)	18° 5,5′	18° 5,5′	18° 9,5′	18° 8′
(001), (011)	24° 6,5′	23° 59′	24° 0′	23° 53,5′
(001), (031)	53° 9′	53° 9′	53° 1′	53° 2′

Seulement, dans la sundtite, ces formes sont très réduites et rares, sauf (031) et (301), tandis qu'elles sont ordinaires et souvent largement développés dans l'andorite. Il semble bien que la sundtite possède précisément les indications du double réseau dont il était question au début.

Un des problèmes les plus troublants de la cristallographie descriptive demande à être exposé maintenant: c'est celui des minéraux qui présentent, parmi un grand nombre de formes, typiques d'apparence, des incompatibilités telles qu'il n'est pas possible de choisir entre deux ou plusieurs orientations, parce que l'une comme l'autre donnent à beaucoup de formes importantes des notations inacceptables.

Deux exemples frappants de ce phénomène sont les cas de la sartorite et de la calavérite. Pour cette dernière surtout, d'excellents observateurs: Penfield, Ford, Palache, Moses, H. Smith, se sont acharnés à ce problème sans lui trouver de solution. Car celle qui propose trois ou cinq réseaux auxquels se rapporteraient les différentes formes ne peut pas être considérée comme acceptable. Il ne s'agit pas là, en effet, de deux réseaux étroitement dépendants, l'un multiple simple de l'autre, comme dans l'hypothèse de Friedel, mais bien de réseaux non congruents et déviés l'un par rapport à l'autre, tels qu'il est impossible de les imaginer dans un milieu homogène à propriétés périodiques.

Pour la sartorite[1]), où chaque cristal demande une autre interprétation, il s'agit plus que probablement d'un phénomène accidentel, tandis que dans la calavérite, où les mêmes anomalies se répètent régulièrement dans de nombreux cristaux, il faut chercher autre chose.

MM. Penfield et Ford admettent simplement des notations comme (20.15.12), (13.22.10), ($\bar{1}\bar{1}$.62.6), ($\bar{1}\bar{1}$.18.10), ($\bar{1}\bar{0}$.44.15) pour des formes communes et importantes, en constatant qu'il n'est pas possible de les simplifier. Ces notations se rapportent — bien mal — à un réseau dont les paramètres, presque identiques à ceux de la sylvanite, ne sont basés, en dehors de la zone striée des orthodomes, que sur trois formes du pointement des cristaux.

Comme la composition des deux minéraux est identique, à la variabilité de la teneur en argent près, il est évidemment indiqué de rechercher si la calavérite ne serait pas une sylvanite larvée. Malgré l'incompatibilité des caractères de cohésion, M. H. Smith n'est pas eloigné de cette idée, car il suggère que deux individus d'un minéral clivable pourraient être maclés d'une façon tellement intime, que, les deux directions de clivage se contrariant, la crypto-macle résultante pourrait n'en présenter aucun,

1) H. Smith et Solly, Min. Mag. 18 (1919), p. 259.

mais, en revanche, serait extrêmement fragile. L'enchevêtrement si intime de deux individus maclés jusque dans leurs molécules, pour ainsi dire, pourrait alors avoir une influence perturbatrice telle sur les formes extérieures qu'il en résulterait un phénomène comme celui qu'exhibe la calavérite.

Mais H. Smith préfère l'hypothèse de trois réseaux différents, non congruents, dont deux tricliniques et un monoclinique, sans compter ceux qu'il croit encore nécessaire d'admettre pour les plans de macles. Je doute qu'une théorie quelconque de la structure puisse rendre plausible cette explication.

Mentionnons encore les cas, inexpliqués aussi, de la dihydrite et de la brochantite, où il s'agit probablement de macles compliquées de cristaux très mauvais, et passons à ceux où la complication de certaines formes a son origine dans la confusion de deux minéraux.

Sans faire plus que rappeler les exemples connus des dédoublements successifs des sulfarseniures de Binn et celui de la hurëaulite, je crois qu'on peut affirmer des erreurs analogues dans d'autres cas, et notamment ceux de la strengite et de la synchysite. Le minéral de Virginie décrit par Ayres comme strengite n'en est certainement pas, et dans la synchysite, le fait qu'il s'agit de deux minéraux s'interpénétrant à axes parallèles crève les yeux. Il est évident que l'un de ces minéraux est sénaire et que c'est à lui qu'appartiennent les formes (4043), (2023), (2029), simplifiables par diminution de l'axe c d'un tiers, et que l'autre, rhomboëdrique, possède les autres formes, simplifiables par augmentation de moitié de l'axe c. Les deux séries deviennent tout à fait normales, et le paramètre donné par Flink n'a pas de raison d'être. L'un de ces minéraux est certainement de la parisite.

Je crois aussi que la crichtonite aciculaire et la mohsite sont en réalité des minéraux distincts de l'ilménite. Dans tous ces cas, un examen chimique approfondi, s'il est possible vu la grande rareté des minéraux en question, serait nécessaire.

Nous avons vu que dans l'amoncellement déjà considérable des formes cristallines minérales, beaucoup de celles dont les caractéristiques sont compliquées peuvent être soustraites aux préoccupations des théoriciens, soit comme étant accidentelles ou d'origine superficielle, soit parce que leur complication n'est qu'apparente et peut être supprimée par correction ou interprétation du réseau.

Plus on pratique le goniomètre, plus on est frappé de l'ampleur et de la généralité de la loi des troncatures rationnelles simples. Dans l'immense majorité des cas, les formes dominantes ou seulement importantes de tous les minéraux sont très simples. Presque toutes les formes com-

pliquées qui ne rentrent pas dans les catégories citées sont également négligeables au point de vue théorique, parce que ce sont des formes très secondaires de minéraux riches en formes, et que, les formes simples et importantes une fois acquises, tout enrichissement de nos connaissances doit se traduire par l'apport de formes de plus en plus compliquées, et d'ailleurs, presque toujours, de moins en moins importantes.

Mais toutes les explications qui précèdent, tout ce débroussaillement de la forêt vierge cristallographique, ne servent qu'à donner plus de relief aux véritables exceptions à la loi d'Haüy. Le terrain n'a été déblayé que pour faire place nette et donner toute l'importance voulue aux constatations qui vont suivre.

Les formes dont nous allons parler maintenant, et sur lesquelles il faut attirer particulièrement l'attention des théoriciens, sont une douzaine. Elles ont toutes les caractères suivants:

1° Ce sont des formes importantes, c'est-à-dire largement développées et souvent rencontrées dans plusieurs gisements différents;
2° leurs faces sont de qualité telle qu'aucune incertitude ne règne sur leur notation;
3° elles sont anormalement compliquées, et jurent avec les autres formes importantes des minéraux en question, dont le réseau, ou, le cas échéant, le double réseau, est fixé sans ambiguïté aucune par l'ensemble des formes de ces minéraux richement développés;
4° elles sont en désaccord complet avec la loi de Bravais, comme avec toutes les régles de complication par lesquelles on a tenté de remplacer cette loi.

Ces formes appartiennent à sept minéraux: la stibine, la pyrargyrite, la proustite, la chalcostibite, la brookite, l'anatase et la chessylite.

La stibine est un des minéraux les plus richement développées qui soient, et l'étude de ses cristaux est très attachante. A l'inspection de son tableau et des figures publiées, il saute aux yeux tout d'abord que plus de la moitié de ses formes se simplifieraient si l'on donnait à l'axe c une longueur trois fois moindre. Il y a là un des cas les plus typiques de double période, car d'autre part les paramètres classiques sont inattaquables pour l'ensemble des formes connues. Cet ensemble est remarquablement riche en formes typiques compliquées, subordonnées d'ailleurs et rares pour la plupart. Il faut cependant en excepter quatre, qui sont importantes.

Trois de ces formes: (361), (146) et (5.10.3), se trouvent dans quatre gisements au moins, et sont si connues qu'il est inutile de les établir par des mesures[1]).

1) Elles existent toutes trois à la Lucette, gisement français encore presque inédit et où j'ai reconnu un grand nombre de formes, dont la plus intéressante est

La quatrième forme importante n'a été établie que récemment pour deux gisements, et je l'ai retrouvée à Felsöbanya avec des faces parfaites et dominantes dans un pointement d'ailleurs très complexe. Et quoiqu'il s'agisse d'une notation très peu satisfaisante: (2.2.11), il ne peut subsister aucun doute à son sujet[1]).

Dans la pyrargyrite, riche en formes compliquées accessoires, nous n'avons à en retenir que deux qui sont importantes, bien qu'il soit utile d'ajouter qu'à St. Andréasberg la forme $(9.5.\overline{10}) = (4.15.19.4)$ occupe un rang tout à fait disproportionné à sa complication. Mais cette forme typique n'existe que là et son indice d'importance est par conséquent faible. Il n'en est pas de même de $(8\bar{3}\bar{4}) = (11.1.12.1)$, largement développée dans deux gisements, et surtout de $(81\bar{3}) = (7.4.\overline{11}.6)$, qui est une des formes les plus importantes du minéral. $(7.4.\overline{11}.6)$ existe dans quatre gisements et d'une façon souvent dominante, si parfaitement développée d'ailleurs que Mügge s'en est servi pour calculer l'axe c.

Dans la proustite, c'est une autre forme compliquée: $(63\bar{2}) = (3587)$ qui se range au huitième rang d'importance. Connue dans trois gisements, elle est souvent dominante, parfois unique terminaison, surtout à Ste. Marie aux Mines. Je n'ai sans doute pas besoin d'étayer, par mes nombreuses observations personnelles sur les argents rouges, des formes connues et vérifiées depuis longtemps.

Ce n'est pas nécessaire non plus pour les quatre formes qu'il me reste à mettre en évidence, et dont chacun peut vérifier, dans les manuels, la fréquence et l'importance:

C'est, pour la chalcostibite, la forme (237) — (6.12.7) des anciens paramètres — dont la prépondérance parmi les pyramides est tout à fait frappante. Trouvée dans tous les gisements connus, elle domine aussi dans ceux de Rar-el-Anz, avec (122) et (152), tandis que (143) — (863) de l'ancienne notation — y est moins importante que dans les gisements classiques.

C'est, dans la brookite, la forme (759) — (5.14.18) des paramètres classiques — dont le grand développement dans plusieurs gisements est connu depuis longtemps; dans l'anatase, la pyramide (5.1.19), dominante au Brésil, fréquente dans les gisements alpins.

(10.18.3), très dominante dans beaucoup de cristaux. Elle a des faces irréprochables qui fournissent des concordances parfaites entre le calcul et l'observation. Ses trois arêtes mesurent: 119° 31′, 57° 50′, 16° 10′
calculé: 119° 30′, 57° 50′, 16° 16′.

1) Arêtes mesurées: 20° 52′, 20° 40′, 29° 28′
calculées: 20° 46′, 20° 38′, 29° 26′.

Mes mesures confirment aussi de la façon la plus formelle quatre autres formes compliquées établies par O. Neef: (229), (293), (10.16.21), (2.10.9), et en établissent deux autres: (4.9.12) et (1.8.18).

C'est enfin, dans la chessylite, la forme ($\bar{1}93$) — ($\bar{2}.18.3$) de la notation habituelle — qui, dans deux gisements, domine dans le pointement de certains cristaux allongés suivant l'axe *b*.

Voilà à quoi se réduisent, tout bien considéré, en dehors du cas non élucidé de la calavérite, les véritables exceptions à la loi d'Haüy: une douzaine de formes dans sept minéraux. Mais il s'agit, et l'un des buts de ce travail était de le démontrer, d'exceptions importantes, incontestables, irréductibles, impossibles à ignorer ou à passer sous silence.

Toute théorie de structure doit en tenir compte, et dans les minéraux qui les présentent, toute interprétation de leur constitution intime qui ne les expliquerait pas devrait être considérée comme en désaccord avec les faits.

IX. Über optisch-aktive Komplexsalze des vierwertigen Platins.

Von

F. M. Jaeger in Groningen (Niederlande).

(Mit 9 Textfiguren.)

---

§ 1. In Anschluß an frühere Abhandlungen[1]) über die optisch-aktiven Komplexsalze des dreiwertigen Kobalts, Chroms, Rhodiums und Iridiums wird im folgenden einiges mitgeteilt über derartige Messungen an analog konstituierten Derivaten des vierwertigen Platins. Salze dieser Reihe sind zuerst von Werner[2]) hergestellt und gespalten worden. Obgleich dieselben gut kristallisierbar sind, so ist es schwieriger als bei den Salzen der obengenannten dreiwertigen Metalle, gut meßbare Kristalle zu erhalten, was zum Teil in der größeren Löslichkeit dieser Platinverbindungen seine Erklärung findet.

Die Salze des Typus: $\{Pt(Aein)_3\}X_4'$, worin $Aein$ = Äthylendiamin ist, wurden dargestellt durch Einwirkung von Äthylendiaminmonohydrat auf eine alkoholische Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure, Erwärmen auf 75° C und Abscheidung des gleichzeitig gebildeten $\{Pt\,(Aein)_2\}\,Cl_2$, wie von Werner (l. c., S. 555) angegeben wird.

Die Spaltung des razemischen Chlorids in seine optischen Antipoden wurde mittels rechts-weinsaurem Ammonium bewirkt, und das so dargestellte Salz der linksdrehenden Antipode durch Überführung in Chlorid und wiederholte Behandlung mit *d*-weinsaurem Ammonium gereinigt. Das farblose Salz zeigte die richtige Drehung. Aus der Mutterlauge wurde die rechte Antipode in gleicher Weise mittels links-weinsaurem Ammonium gewonnen. Aus den reinen linken und rechten Chloriden wurden dann später die entsprechenden Jodide, Rhodanide und Nitrate durch doppelte Umsetzung mit Jodnatrium, Rhodankalium und Silbernitrat dargestellt.

---

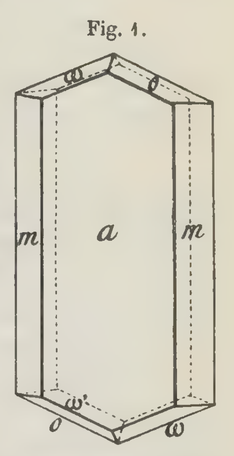
1) F. M. Jaeger, Receuil des Trav. d. Chim. d. Pays-Bas **38**, 171—314 (1919).

2) A. Werner, Festschrift der Naturf. Gesellsch. in Zürich (1917), S. 553.

Man kann im letzteren Falle auch den von Werner angegebenen Weg gehen und das Nitrat über das entsprechende Tartrat durch Verreiben des letzteren mit starker Salpetersäure bereiten. Die spezifischen Drehungen dieser Salze stimmten mit den von Werner angegebenen Werten gut überein.

§ 2. Die razemischen Verbindungen dieser Reihe kristallisieren meist in viel weniger vollkommenen Individuen als die korrespondierenden optisch-aktiven Salze. Es war bisher nur möglich meßbare Kristalle vom Chlorid und Rhodanid zu erhalten, von letzterem sogar nur solche, die approximative Messungen erlaubten.

Fig. 1.



Razemisches Triäthylen-Platinchlorid.

I. **Das razemische Chlorid** hat die Zusammensetzung: $\{Pt(Aein)_3\} Cl_4 + 2\frac{1}{2} H_2O$, und kristallisiert aus wässeriger Lösung in Form von langen, flachen, vollkommen durchsichtigen, farblosen Nadeln, welche aber nur selten einigermaßen gut entwickelte Endflächen besitzen. (Fig. 1.)

Rhombisch-bisphenoidisch.

$$a : b : c = 0{,}7303 : 1 : 0{,}4288.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, meist vorherrschend, oft nur mangelhaft entwickelt, gut meßbar; $m\{110\}$, stark glänzend; $o\{111\}$, groß ausgebildet und ideale Reflexe liefernd; $\omega\{1\bar{1}1\}$, schmäler als o, etwas matt, jedoch gut meßbar.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$a : o = (100) : (111) =$	*61° 39′	—
$m : o = (110) : (111) =$	*53 59	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	72 0	72° 2′
$o : \omega = (111) : (1\bar{1}1) =$	40 24	40 35½
$\omega : m = (1\bar{1}1) : (1\bar{1}0) =$	54 0	53 59
$a : \omega = (100) : (1\bar{1}1) =$	61 41	61 39
$o . \omega = (1\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	56 44	56 42
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	72 11	72 17
$a : m = (100) : (110) =$	36 5	36 8½

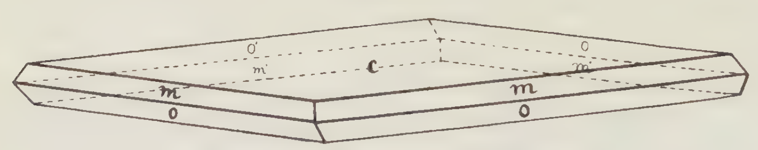
Keine deutliche Spaltbarkeit wurde beobachtet.

Die optische Achsenebene ist $\{001\}$, mit der b-Achse als erster Mittellinie. Doppelbrechung wohl negativ und schwach. Der scheinbare Achsenwinkel in Öl ist klein, mit starker Dispersion: $\varrho < v$ um die erste Mittellinie.

II. **Das razemische Rhodanid:** $\{Pt(Aein)_3\}(CNS)_4$ kristallisiert aus wässeriger Lösung in dünnen hellgelben, rhombisch begrenzten Blättchen, welche aber meist nicht meßbar sind. Einige Male gelang es jedoch, ein

besser ausgebildetes Individuum zu erhalten (Fig. 2), an dem es möglich war, zum Teil mittels komplettierender mikroskopischer Messungen des

Fig. 2.



Razemisches Triäthylendiamin-Platinrhodanid.

Flächenwinkels (110):(1$\bar{1}$0) auf {001}, die für die Berechnung nötigen Winkelwerte zu messen. Es folgt daraus, daß das Rhodanid höchstwahrscheinlich monoklin ist, mit dem Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 0{,}532:1:1{,}162;\quad \beta = 88^\circ\, 8'.$$

Beobachtete Formen: c{001}, vorherrschend; ω{$\bar{1}$11}, schmal und glänzend, immer mit zwei Flächen anwesend; o{112}, gleich breit, aber matt; m{110}, schmal und nur annähernd meßbar. Auch die beiden letzteren Formen sind mit nur je zwei Flächen vorhanden. Der Habitus ist dünntafelig nach {001}, etwas gestreckt nach der b-Achse.

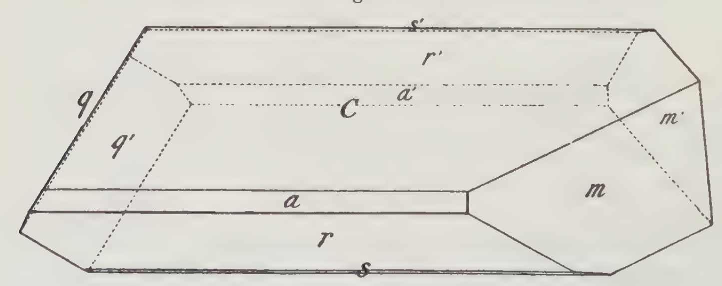
Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
Kante (110) : Kante ($\bar{1}$10) =	*56° 0′	—
$c:\omega$ = (001) : ($\bar{1}$11) =	*69 25½	—
$c:m$ = (001) : (110) =	*88 21	—
$o:m$ = (112) : (110) =	38 29	38° 17′
$c:o$ = (001) : (112) =	49 52	50 4

Auf {001} diagonale Auslöschung; die Ebene der optischen Achsen ist {010}. Eine Achse tritt auf c exzentrisch aus. Geneigte Dispersion.

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die Messungen gelten nur als approximativ.

Fig. 3.



Rechtsdrehendes Triäthylendiamin-Platinchlorid.

§ 3. Rechtsdrehendes Triäthylendiamin-Platinchlorid:

$$\{Pt\,(Aein)_3\}\,Cl_4 + 3\,H_2O.$$

Schöne farblose, sehr durchsichtige Kristalle, die eine typische hemimorphe Entwicklung zeigen. (Fig. 3.)

Monoklin-sphenoidisch.

$$a : b : c = 1,4362 : 1 : 1,5059; \quad \beta = 72° 57'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, groß und vorherrschend, scharfe Reflexe gebend; $a\{100\}$, schmal, gut reflektierend, etwas rötliche Signalbilder liefernd; $r\{\bar{1}01\}$, breit und scharfe Reflexe gebend; $m\{110\}$ und $q\{0\bar{1}1\}$, gut entwickelt und ideal reflektierend; $s\{\bar{1}02\}$, sehr schmal, oft fehlend. Der Habitus der Kristalle ist dickprismatisch nach der b-Achse, mit Abplattung nach $\{001\}$.

Winkelwerte:		Gemessen:	Berechnet:
$a : c$	$= (100) : (001) =$	*72° 57′	—
$a : m$	$= (100) : (110) =$	*53 56	—
$c : q$	$= (001) : (0\bar{1}1) =$	*55 13	—
$c : r$	$= (001) : (\bar{1}01) =$	55 26	55° 21½′
$c : s$	$= (001) : (\bar{1}02) =$	30 49	30 38
$s : r$	$= (\bar{1}02) : (\bar{1}01) =$	24 47	24 43½
$a : r$	$= (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	51 38	51 41½
$c : m$	$= (001) : (110) =$	80 30	80 31
$r : m$	$= (10\bar{1}) : (110) =$	68 37	68 35½
$m : m$	$= (110) : (\bar{1}10) =$	72 8	72 8
$a : q$	$= (100) : (0\bar{1}1) =$	80 22	80 22⅓
$r : q$	$= (\bar{1}01) : (0\bar{1}1) =$	71 20	71 40
$q : q$	$= (0\bar{1}1) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	69 35	69 34

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden.

In der Orthodiagonalzone gerade Auslöschung. Die optische Achsenebene ist senkrecht zu $\{010\}$ und fast parallel zu $\{100\}$. Die erste Bisectrix steht fast normal zu $\{001\}$ und ist von positivem Charakter. Der scheinbare Achsenwinkel ist klein. Sehr starke Dispersion, mit $\varrho > v$; die Dispersion der Mittellinien ist horizontal. Die Interferenzfigur des Achsenbildes hat fast rhombischen Charakter.

§ 4. Linksdrehendes Triäthylendiamin-Platinchlorid:

$$\{Pt\,(Aein)_3\}\,Cl_4 + 3\,H_2O.$$

Fig. 4.

Linksdrehendes Triäthylendiamin-Platinchlorid.

Die Kristalle waren völlig analog jenen des rechtsdrehenden Chlorids, nur gegen dieselben gewendet. Auch waren die Nadeln etwas mehr verlängert nach der b-Achse und dünner. (Fig. 4.)

Monoklin-sphenoidisch.

$a:b:c = 1{,}4360:1:1{,}5061;\quad \beta = 72^\circ\, 59'.$

Beobachtete Formen: Die gleichen Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$ und $r\{\bar{1}01\}$, wie beim rechtsdrehenden Salze; daneben: $t\{011\}$ und $p\{1\bar{1}0\}$, ideale Reflexe gebend; $n\{101\}$, sehr schmal, und $h\{\bar{1}.0.10\}$, äußerst schmal und lichtschwach. Die Formen a und r sind meist gleich stark entwickelt.

Winkelwerte:		Gemessen:	Berechnet:
$a:c =$	$(100):(001)$	$= {*}72^\circ\,59'$	—
$a:p =$	$(100):(1\bar{1}0)$	$= {*}53\;\;53$	—
$c:t =$	$(001):(011)$	$= 55\;\;16$	—
$c:r =$	$(001):(\bar{1}01)$	$= 55\;\;24$	$55^\circ\,22'$
$c:n =$	$(001):(101)$	$= 36\;\;59$	$37\;\;29$
$n:a =$	$(101):(100)$	$= 35\;\;56$	$35\;\;28$
$r:h =$	$(10\bar{1}):(1.0.\bar{10})$	$= 49\;\;20$	$49\;\;27$
$h:c =$	$(1.0.\bar{10}):(00\bar{1})$	$= 6\;\;0$	$5\;\;55$
$c:p =$	$(001):(1\bar{1}0)$	$= 80\;\;30$	$80\;\;32$
$a:r =$	$(100):(10\bar{1})$	$= 51\;\;39$	$51\;\;42$
$a:t =$	$(100):(011)$	$= 80\;\;25$	$80\;\;23$

Es wurde keine deutliche Spaltbarkeit gefunden.

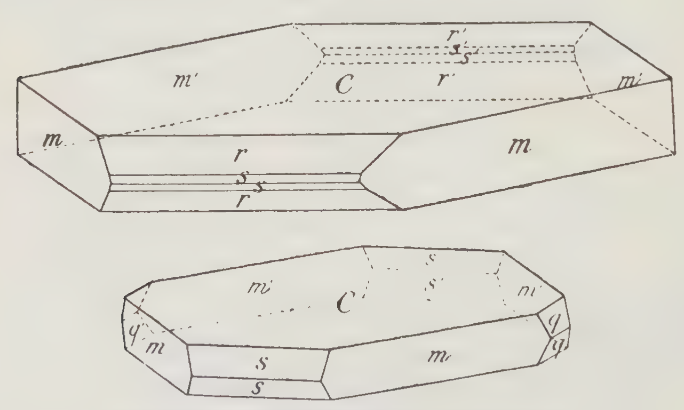
Die optischen Eigenschaften sind dieselben, wie sie beim rechtsdrehenden Salze angegeben sind. Die Kristallform ist somit das völlige Spiegelbild der früher beschriebenen.

§ 5. Das rechtsdrehende Triäthylendiamin-Platinbromid:

$$\{Pt(Aein)_3\}\,Br_4 + 1\tfrac{1}{2}\,H_2O,$$

kristallisiert aus wässeriger Lösung in großen, farblosen, durchsichtigen und tafelig ausgebildeten Kristallen, welche mit dem betr. Chlorid nicht

Fig. 5.



Rechtsdrehendes Triäthylendiamin-Platinbromid.

isomorph sind und auch einen andren Wassergehalt haben. Die Verbindung ist leicht löslich, und die Kristalle zeigen keine Spur einer hemiedrischen Ausbildung. (Fig. 5.)

Sie sind rhombisch, mit:

$$a:b:c = 1{,}4733:1:1{,}2822.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, groß und glänzend, prachtvolle Reflexe liefernd; $m\{110\}$, gut ausgebildet, gibt sehr scharfe Spiegelbilder; $r\{101\}$, gleichfalls; $s\{201\}$, schmäler als r, jedoch gut reflektierend; $q\{021\}$, oft abwesend, jedoch gute Reflexe gebend.

Der Habitus ist tafelig nach c, mit Verlängerung nach der b-Achse.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$c:r = (001):(101)$ =	*41° 2′	—
$m:m = (110):(\bar{1}10)$ =	*68 20	—
$c:m = (001):(110)$ =	90 4	90° 0′
$m:r = (110):(101)$ =	68 25	68 22
$m:s = (110):(201)$ =	60 39	60 51½
$r:r = (101):(10\bar{1})$ =	97 56	97 56
$r:s = (101):(201)$ =	19 16	19 5½
$s:s = (201):(20\bar{1})$ =	59 36	59 45
$c:q = (001):(021)$ =	51 49	52 3

Die Kristalle spalten leicht nach $\{001\}$.

Auf c gerade Auslöschung. Wahrscheinlich ist $\{001\}$ die optische Achsenebene.

§ 6. Das rechtsdrehende Triäthylendiamin-Platinrhodanid:

$$\{Pt(Aein)_3\}(CNS)_4,$$

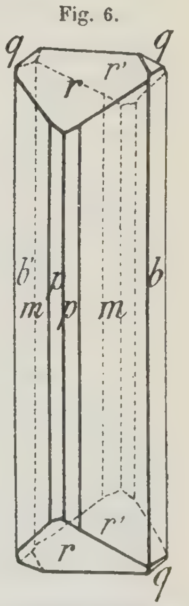
bildet schöne, gelbe, sehr durchsichtige und glänzende Kristalle, die rhombisch sind, aber keine Spur einer hemiedrischen Ausbildung zeigen. (Fig. 6.)

$$a:b:c = 1{,}1522:1:0{,}8063.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, breit, oft vertika gestreift; $p\{210\}$, viel schmäler als m, gut reflektierend; $b\{010\}$, oft abwesend, sehr schmal; $r\{101\}$, gut entwickelt, und wie $q\{011\}$ prachtvolle Reflexe gebend.

Der Habitus ist dickprismatisch, mit Verlängerung nach der c-Achse.

Fig. 6.



Rechtsdrehendes Triäthylen-Platin-rhodanid.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$r:r = (101):(\bar{1}01)$ =	*69° 58′	—
$m:m = (110):(\bar{1}10)$ =	*81 54½	—
$r:m = (101):(110)$ =	68 2	67° 55½′
$r:q = (101):(011)$ =	50 17	50 22½
$r:p = (101):(210)$ =	60 31	60 13
$p:m = (210):(110)$ =	18 55	19 6
$p:p = (210):(2\bar{1}0)$ =	60 17½	59 54
$m:b = (110):(010)$ =	40 57½	40 57¼
$q:p = (011):(210)$ =	71 50	71 44

Es wurde keine deutliche Spaltbarkeit beobachtet.

In der Vertikalzone gerade Auslöschung. Merkbar dichroitisch: für Schwingungen parallel der c-Achse auf $\{110\}$ dunkelgelb, für solche senkrecht zu der c-Achse hellgelb.

§ 7. **Das linksdrehende Triäthylendiamin-Platinrhodanid** zeigt in seiner Kristallform fast vollkommene Identität mit dem rechtsdrehenden Salze. Die Form $b\{010\}$ fehlt immer; $q\{011\}$ ist meist größer und besser ausgebildet als beim rechtsdrehenden Salze, bisweilen gleich breit wie r. Übrigens sind die beim vorigen Salz angegebenen Bemerkungen auch hier von Gültigkeit; keine Spur von Hemiedrie wurde gefunden. (Fig. 7.)

Fig. 7.

Linksdrehendes Triäthylendiamin-Platinrhodanid.

$$a:b:c = 1{,}1527:1:0{,}8116.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, sehr breit und vertikal gestreift; $r\{101\}$ und $q\{011\}$, fast gleich groß und glänzend; $p\{210\}$, schmäler als m und gut reflektierend.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$m:m = (110):(\bar{1}10) =$	*81° 53′	—
$m:r = (110):(101) =$	*67 50	—
$m:q = (110):(011) =$	61 31½	61° 34½′
$r:q = (101):(011) =$	50 26	50 35½
$p:p = (210):(2\bar{1}0) =$	60 5	59 55
$p:m = (210):(110) =$	18 58	19 6
$r:r = (101):(\bar{1}01) =$	69 59	70 18
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	77 56	78 8

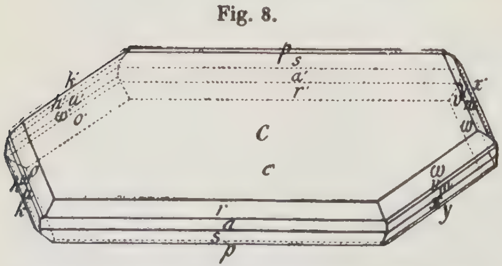
Die optischen Eigenschaften sind gleich denjenigen des rechtsdrehenden Salzes.

§ 8. **Das rechtsdrehende Triäthylendiamin-Platinnitrat:**

$$\{Pt(Aein)_3\}(NO_3)_4 + 2\,H_2O,$$

kristallisiert aus wässeriger Lösung in großen, dünnen, vollkommen durchsichtigen, farblosen und sechsseitig begrenzten Tafeln, welche sehr schön gebaut und stark glänzend sind und genaue Messungen gestatten. Obgleich der Habitus augenscheinlich holoedrisch ist, wurden später bei dem linksdrehenden Salze auch Kristalle erhalten von unzweideutig

Fig. 8.



Rechtsdrehendes Triäthylendiamin-Platinnitrat.

hemiedrischer Ausbildung, so daß auch bei dieser Antipode die hemiedrische Symmetrie vorausgesetzt werden darf. In diesem Sinne sind daher auch die zahlreichen Kombinationsformen gedeutet. (Fig. 8.)

Monoklin-sphenoidisch.

$$a:b:c = 1{,}8726:1:1{,}8287;\quad \beta = 66^\circ\,1'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, stark vorherrschend, prachtvoll reflektierend; $m\{110\}$ und $u\{1\bar{1}0\}$, gleich stark und gut entwickelt, sehr glänzend; $r\{101\}$ und $s\{\bar{1}01\}$, ungefähr gleich breit und gute Reflexe liefernd; $\omega\{112\}$ und $o\{1\bar{1}2\}$, gleich stark ausgebildet und gut spiegelnd; $v\{111\}$ und $w\{1\bar{1}1\}$, schmal und lichtschwach; $h\{\bar{1}11\}$ und $x\{\bar{1}\bar{1}1\}$, ebenso $k\{\bar{1}12\}$ und $y\{\bar{1}\bar{1}2\}$, alle schmal und lichtschwach; $i\{\bar{1}.1.10\}$ und $z\{\bar{1}.\bar{1}.10\}$, äußerst schmal, fast immer fehlend; $a\{100\}$, schmal und lichtschwach; $p\{\bar{1}02\}$, breit und glänzend; $s\{\bar{1}01\}$, etwas schmäler als p, aber gut meßbar; $l\{\bar{2}01\}$, sehr schmal und lichtschwach; $n\{102\}$, nur angedeutet, oft abwesend. Der Habitus ist dünntafelig nach c, mit Streckung nach der b-Achse. Die Hemiedrie ist fast nie deutlich erkennbar.

Winkelwerte:		Gemessen:	Berechnet:
$c:r$ =	$(001):(101)$	= *32° 34′	—
$c:m$ =	$(001):(110)$	= *78 10	—
$c:a$ =	$(001):(100)$	= *66 1	—
$c:n$ =	$(001):(102)$	= 20 20	20° 25′
$n:a$ =	$(102):(100)$	= 46 6	45 36
$r:a$ =	$(101):(100)$	= 33 27	33 27
$c:\omega$ =	$(001):(112)$	= 38 19	38 20
$\omega:v$ =	$(112):(111)$	= 15 13	15 15½
$v:m$ =	$(111):(110)$	= 24 37	24 34½
$m:h$ =	$(\bar{1}10):(\bar{1}11)$	= 29 21	29 27½
$h:k$ =	$(\bar{1}11):(\bar{1}12)$	= 22 40	22 34½
$k:i$ =	$(\bar{1}12):(\bar{1}.1.10)$	= 38 16	38 28
$i:c$ =	$(\bar{1}.1.10):(001)$	= 11 20	11 20
$a:l$ =	$(\bar{1}00):(\bar{2}01)$	= 30 43	30 34
$l:s$ =	$(\bar{2}01):(\bar{1}01)$	= 27 14	27 28
$s:c$ =	$(\bar{1}01):(001)$	= 56 4	55 57
$s:p$ =	$(\bar{1}01):(\bar{1}02)$	= 26 46	26 51
$p:c$ =	$(\bar{1}02):(001)$	= 29 20	29 16

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die optische Achsenebene ist $\{010\}$; geneigte Dispersion. Am Rande des Gesichtsfeldes tritt auf $\{001\}$ eine optische Achse exzentrisch aus.

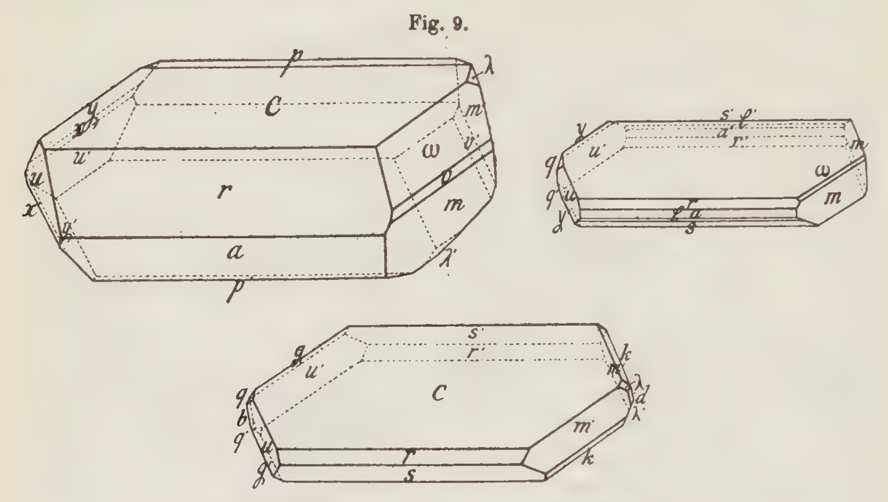
§ 9. Linksdrehendes Triäthylendiamin-Platinnitrat:

$$\{Pt(Aein)_3\}(NO_3)_4 + 2H_2O.$$

Ganz große, prachtvoll ausgebildete und wasserhelle, flache Kristalle von sechseckigem Umriß und mit stark glänzenden Flächen. Die Ausbildung ist

ziemlich wechselnd; einige der meist beobachteten Kombinationsformen sind hier abgebildet. (Fig. 9.) Die Verlängerung in der Richtung der b-Achse kann bis zur flachen Nadelform schreiten.

Fig. 9.



Linksdrehendes Triäthylendiamin-Platinnitrat.

Monoklin-sphenoidisch.

$$a:b:c = 1{,}8625:1:1{,}8314; \quad \beta = 66^\circ\,3'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, stark vorherrschend und schön glasglänzend; $m\{110\}$ und $u\{1\bar{1}0\}$, gleich breit und sehr glänzend; $r\{101\}$, breit und glänzend; $a\{100\}$, ebenfalls, fehlt bisweilen; $s\{\bar{1}01\}$, schmal, aber bisweilen, namentlich wenn a fehlt, sehr gut ausgebildet; $\omega\{112\}$, meist ebenso breit wie m, aber oft auch viel schmäler; $v\{111\}$, schmal, gut meßbar; $l\{\bar{2}01\}$, gut meßbar, schmal, fehlt öfters; $p\{\bar{1}02\}$, sehr schmal, fehlt fast immer; $x\{\bar{1}\bar{1}1\}$, schmal, doch stark glänzend; $y\{\bar{1}\bar{1}2\}$, oft gleich breit wie u, bisweilen ganz schmal oder abwesend; $\lambda\{011\}$ und $q\{0\bar{1}1\}$, klein, aber scharf reflektierend, es fehlen oft beide, oder es ist nur eine der beiden Formen anwesend; $g\{\bar{1}\bar{1}2\}$, schmal, aber gut meßbar; wie auch $k\{\bar{1}12\}$; $e\{1\bar{2}0\}$ und $d\{120\}$, klein, oft fehlend, aber gut spiegelnd. In einigen Fällen, namentlich bei den größeren Individuen, ist die Ausbildung der Kristalle unverkennbar hemiedrisch; bei den meisten ist jedoch die Hemiedrie nur schwach oder überhaupt gar nicht angedeutet.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$c:a = (001):(100) =$	$^*66^\circ\ 3'$	—
$a:u = (100):(1\bar{1}0) =$	$^*59\ 34$	—
$\omega:m = (112):(110) =$	$^*39\ 46$	—
$c:u = (001):(1\bar{1}0) =$	$78\ 4$	$78^\circ\ 8'$
$p:c = (10\bar{2}):(00\bar{1}) =$	$29\ 25$	$29\ 18\frac{1}{2}$

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$p : a = (10\bar{2}) : (100)$ =	84° 32′	84° 38½′
$c : s = (00\bar{1}) : (10\bar{1})$ =	56 16	56 14
$s : l = (10\bar{1}) : (20\bar{1})$ =	27 26	27 21½
$l : a = (20\bar{1}) : (100)$ =	30 25	30 21½
$p : s = (10\bar{2}) : (10\bar{1})$ =	26 53	26 55½
$c : r = (001) : (101)$ =	32 38	32 42⅓
$r : a = (101) : (100)$ =	33 25	33 20⅔
$a : s = (100) : (10\bar{1})$ =	58 0	57 43
$y : u = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}\bar{1}0)$ =	52 13	52 19
$c : y = (001) : (\bar{1}\bar{1}2)$ =	49 46	49 53
$u : x = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}1)$ =	29 36	29 25
$x : y = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}2)$ =	22 37	22 34
$c : \omega = (001) : (112)$ =	38 22	38 22
$\omega : v = (112) : (111)$ =	15 18	15 15
$v : m = (111) : (110)$ =	24 29	24 31
$c : m = (001) : (110)$ =	78 5	78 8
$c : q = (001) : (0\bar{1}1)$ =	59 12	59 8½
$q : q = (0\bar{1}1) : (0\bar{1}\bar{1})$ =	61 36	61 43
$u : u = (1\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}0)$ =	60 52	60 52
$r : u = (\bar{1}0\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}0)$ =	64 50	64 58
$u : q = (\bar{1}\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$ =	50 38	50 36
$q : r = (0\bar{1}1) : (101)$ =	64 22	64 26
$s : g = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}2)$ =	48 33	48 38
$g : q = (\bar{1}\bar{1}2) : (0\bar{1}1)$ =	24 30	24 39
$q : u = (0\bar{1}1) : (1\bar{1}0)$ =	32 12	32 16
$u : r = (1\bar{1}0) : (101)$ =	74 21	74 18
$r : \omega = (101) : (112)$ =	34 58	35 4
$\omega : \lambda = (112) : (011)$ =	30 3	29 22
$\lambda : m = (011) : (\bar{1}10)$ =	50 33	50 36
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}0\bar{1})$ =	64 50	64 58
$r : s = (\bar{1}0\bar{1}) : (\bar{1}01)$ =	91 18	91 37
$m : k = (\bar{1}10) : (\bar{1}12)$ =	51 59	52 14
$g : c = (\bar{1}\bar{1}2) : (00\bar{1})$ =	49 48	49 53
$\lambda : \lambda = (011) : (01\bar{1})$ =	61 50	61 43
$m : q = (110) : (01\bar{1})$ =	50 40	50 36
$s : m = (10\bar{1}) : (1\bar{1}0)$ =	74 26	74 18
$m : d = (110) : (120)$ =	14 8	14 11
$d : d = (110) : (\bar{1}10)$ =	32 33	32 44
$c : u = (1\bar{2}0) : (1\bar{1}0)$ =	14 10	14 11

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht konstatiert.

Die optische Achsenebene ist parallel {010}. Auf {001} ist im konvergenten Lichte eine Hyperbel am Rande des Gesichtsfeldes bemerkbar. Die Verbindung ist in allen Hinsichten das genaue Spiegelbild des rechtsdrehenden Salzes und zeigt nur einige Kombinationsformen mehr als dieses.

§ 10. Die vorliegende Untersuchung bildet eine neue Bestätigung des Pasteurschen Satzes, nach dem die mit ihrem Spiegelbilde nicht deckbare Konfiguration eines Moleküls mit der Möglichkeit zweier optisch-aktiver Isomere von entgegengesetztem Drehungsvermögen verbunden ist, auch wenn im Molekül keine »asymmetrischen Atome« im Sinne der van't Hoff-Lebelschen Theorie vorhanden sind. Auch hier ist zwar das Auftreten von gewendeten Kristallformen bei den Antipoden festgestellt, zugleich aber auch aufs neue bestätigt, daß die chemische Identität der enantiomorph angeordneten Gruppen oder Radikale die Manifestierung einer deutlichen Hemiedrie beeinträchtigt. Die Größe der optischen Rotation aber wird von dieser Identität in keiner erkennbaren Weise beeinflußt.

Groningen (Niederlande), Juli 1922.

X. Die Elektrizitätsleitung in den Zeolithen.

Von

O. Weigel in Marburg.

(Mit 1 Textfigur.)

Bei meinen früheren Untersuchungen über das Wasser der Zeolithe[1]) hatte ich die Frage offen lassen müssen, ob dieses als Moleküle oder Ionen in den Kristallen enthalten sei. Hierüber Klarheit zu gewinnen, war das Ziel der vorliegenden Untersuchung. Die grundlegende Voraussetzung für einen Erfolg derselben war, daß wenn die Zeolithe überhaupt ein meßbares elektrisches Leitvermögen besaßen, dieses nicht auf einer Beweglichkeit der Kationen des Silikates, sondern auf dem Vorhandensein des Wassers in den Zeolithen beruhte. Das Experiment hat die Richtigkeit dieser Voraussetzung erwiesen; es liegen also in den kristallisierten Zeolithen die Verhältnisse anders, als sie A. Günther-Schulze[2]) für die Permutite angibt, deren verhältnismäßig hohes Leitvermögen er ausschließlich auf die Beweglichkeit der Kationen des Silikats zurückführt.

I. Versuchsanordnung.

Die von mir untersuchten Zeolithe besaßen spezifische Widerstände (cm · Ohm) zwischen $1{,}5 \times 10^8$ und $1{,}7 \times 10^{13}$, für deren Messung nur elektrometrische Meßmethoden in Frage kamen. Aus den Zeiten, welche ein durch den Zeolith an eine bekannte Spannung angeschlossenes Elektrometer braucht, um sich bis zu einer bestimmten Spannung aufzuladen, wurde die Stromstärke im Zeolith mit Hilfe der bekannten Formel $i = \frac{c}{9 \times 10^{11}} \cdot \frac{V}{t}$ ermittelt, worin i die gesuchte Stromstärke in Ampere, c die Kapazität der Meßanordnung in cm, V die Aufladungsspannung des Elektrometers in Volt und t die Aufladungszeit in Sekunden bedeutet. Die aus solchen Messungen hervorgehende Abhängigkeit der Stromstärke von der am Kristall angelegten

---

1) O. Weigel, Sitzungsber. Ges. z. Beförd. ges. Naturw. Marburg 1919. Derselbe, Centralbl. f. Min. usw. 1922, 164 und 201.

2) A. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Elektrochemie 1920, **26**, 472.

Spannung gab die Möglichkeit, einen Einblick in den Mechanismus der Stromleitung zu gewinnen.

Zur Ausführung der Versuche wurden aus den Zeolithen planparallele Platten geschliffen, mit der Vorsichtsmaßnahme, daß das Schleifen mit destilliertem Wasser und mit sorgfältig mit destilliertem Wasser ausgewaschenem Schmirgel erfolgte. Nach dem Schleifen — eine Politur erhielten die Flächen nicht — wurden die Kristallplatten sorgfältig mit destilliertem Wasser gereinigt und etwa 20 Tage, vor Staub geschützt, an der Luft liegen gelassen, bevor sie zur Untersuchung verwendet wurden. Die Kristallplatten wurden nach ihrer Herstellung niemals mehr mit den Fingern berührt.

Die Wahl geeigneter Elektroden für die Widerstandsmessung bereitete erhebliche Schwierigkeit. Die Verwendung von Wasserelektroden oder anderen flüssigen Elektroden, die sonst die weitestgehende Herabsetzung der Übergangswiderstände verbürgen, konnte zunächst nicht in Frage kommen, da erstlich die Feuchtigkeit der Elektroden eine Veränderung im Wassergehalt der Kristalle hervorrufen muß, die meist erst in langen Zeiten zu einem Gleichgewichtszustande führt, und weil zweitens die Anwendung solcher Elektroden mit der Gefahr verbunden ist, daß in feinen Spalten des Untersuchungskörpers aufsteigende Feuchtigkeit die Messungsergebnisse fälscht. Es mußten daher jedenfalls zunächst einmal trockne metallische Elektroden benutzt werden. Als geeignetste erwiesen sich solche aus Stanniol, die unter Zwischenschaltung einer federnden, etwa 1 mm dicken Gummiplatte auf kleine Metallplatten aufgesetzt waren. Die metallischen Elektroden hatten eine Größe von $3{,}9 \times 1{,}9$ bzw. $3{,}8 \times 2{,}5$ mm, so daß die Strombahn im Kristall einen mittleren Querschnitt von 8,45 qmm besaß. Die eine Elektrode ruhte mit ihrer Metallunterlage horizontal auf einem feststehenden Sockel aus Bernstein, während die zweite ihr parallel auf einem Bernsteinstück befestigt war, das am Ende einer vertikal in Führungen gleitenden Stange saß, die durch Federkraft nach unten gezogen wurde, so daß die Elektroden mit erheblichem Druck auf die zwischen sie eingeschobenen Kristallplatten gepreßt wurden. Dieser Druck konnte noch beliebig durch Auflegen von Gewichten auf eine am oberen Ende der Gleitstange angebrachte horizontale Platte gesteigert werden. Von den Stanniolbelegen führten dünne Drähte zu zwei auf Bernsteinsockeln befestigten Klemmen, an deren eine die an den Kristall anzulegende Spannung, an deren zweite das Elektrometer angeschlossen wurde. Diese Klemmeneinrichtung mit federnden Elektroden bewährte sich ausgezeichnet. Bei wiederholtem Einlegen derselben Versuchsplatte ergaben sich innerhalb der der allgemeinen Meßmethode anhaftenden Fehler stets gut übereinstimmende Werte, und der Vergleich mit später ausgeführten Messungen, bei denen Wasserelektroden verwendet wurden, lehrte, daß die Übergangswiderstände bei den Stanniolelektroden sehr geringe gewesen sind.

Das verwendete Elektrometer war ein Wulfsches Quarzfadenelektrometer, das durch die unbedingte Zuverlässigkeit seiner Angaben, wie durch die Kleinheit seiner Kapazität — diese betrug einschließlich der mit dem Elektrometer verbundenen Klemmeneinrichtung und eines Umschalters nur 13 cm — sich auszeichnete. Um bei besser leitenden Zeolithen die Aufladungszeiten für ihre Messung ausreichend lang machen zu können, konnten mit Hilfe von Stöpsel- und Drehplattenkondensatoren Kapazitäten von 100 cm bis 1 Mikrofarad an das Elektrometer angeschaltet werden. Für die freundliche Überlassung dieser Kondensatoren wie des Elektrometers bin ich meinem verehrten Kollegen Clemens Schaefer zu lebhaftem Danke verpflichtet. Die Isolation der Meßeinrichtung war eine vorzügliche. Wenn das Elektrometer ohne Zuschaltung weiterer Kapazitäten verwendet wurde, sank das Potential der auf 23 Volt aufgeladenen Meßeinrichtung in 30 Minuten auf 22,5 Volt. Wurden Kondensatoren dem Elektrometer angeschlossen, so trat wegen schlechterer Isolation derselben der gleiche Abfall des Potentials in 16 Minuten ein. Da aber die Kondensatoren nur dann gebraucht wurden, wenn besser leitende Zeolithe zur Untersuchung kamen, so konnte dieser Isolationsfehler bei den im Höchstfalle wenige Minuten betragenden Aufladungszeiten keinen irgendwie merklichen Einfluß auf die Messungsergebnisse ausüben. Die an den Kristall anzulegende Spannung mußte leider in Ermangelung einer Akkumulatorenbatterie dem städtischen Stromnetze entnommen werden. Die in diesem auftretenden sehr beträchtlichen Spannungsschwankungen bildeten eine Quelle dauernder Schwierigkeiten und nicht ganz unerheblicher Versuchsfehler. Die Zeiten, welche erforderlich waren, um das Elektrometer bis zu einer bestimmten Spannung — meist 11 Volt — aufzuladen, wurden mit Hilfe einer Stoppuhr gemessen. Erst als die Bedeutung dieses Faktors in den Messungsergebnissen sich zeigte, wurde eine ständige genaue Temperaturbeobachtung während der Messungen durchgeführt.

Tabelle 1.

Mineral	Fundort	Schliffrichtung ‖	Abstand der Schliffflächen mm	Bemerkungen
Ieulandit 1	Teigarhorn	(010)	2,62	Ausgezeichnet klarer Kristall.
Ieulandit 2	Teigarhorn	(010)	5,17	Desgl., von einer anderen Kristallstufe als 1.
Chabasit 5	Rübendörfel	(10$\bar{1}$1)	4,76	
Desmin 6	Poonah	(010)	6,94	Subparalleles Kristallaggregat von ausgez. Reinh.
Desmin 7	Berufjord	(010)	3,28	Subparalleles Kristallaggregat.
Skolezit 8	Teigarhorn	(010)	2,90	Wasserklarer Zwilling nach (100).
Skolezit 9ª	Teigarhorn	(001)	3,19	Von dem Ende des Kristalles 8 abgeschnitten.
Natrolith 10	Auvergne	(110)	2,61	Etwas trüber Kristall.
Apophyllit 11	Teigarhorn	(100)	7,07	Wasserheller, spaltrißfreier Kristall.
Apophyllit 11	Teigarhorn	(001)	8,96	

Den aus der Anfangszeit der Untersuchung stammenden Versuchsreihen ist daher im folgenden keine Temperaturangabe beigefügt. Alle diese Messungen wurden aber bei Temperaturen erhalten, die zwischen 18° und 21° liegen. Die in der Abhandlung erwähnten Untersuchungspräparate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

II. Strom-Spannungsmessungen an Zeolithen mit Hilfe trockner Metallelektroden.

Zu den die Messungsergebnisse zusammenfassenden Tabellen seien folgende Erläuterungen gegeben: Unter der Kopfaufschrift »Angelegte Spannung« ist diejenige Potentialdifferenz angegeben, die zu Beginn der Messung zwischen den beiden Elektroden am Kristall besteht. Diese sinkt während der Messung um den Betrag, zu dem das Elektrometer aufgeladen wird. Zur Berechnung der Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung oder des Widerstandes ist stets die mittlere während der Messung herrschende Potentialdifferenz benutzt worden, d. h. die unter »Angelegte Spannung« angegebene vermindert um den halben Aufladungsbetrag des Elektrometers. Unter »Kapazität« ist die Gesamtkapazität der aufzuladenden Anordnung, also Elektrometer, Klemmvorrichtung und eventuell zugeschaltete Kapazitäten verstanden. Außer den wirklich beobachteten Sekundenwerten der Aufladungszeiten sind in den Tabellen noch die auf 1 cm Kapazität umgerechneten Aufladungszeiten angegeben. Diese liefern für die mit gleichem Aufladungsbetrag des Elektrometers untersuchten Zeolithe ein Vergleichsmaß der Stromstärken, also auch des Gesamtwiderstandes.

Um zunächst einen Überblick über die Größenordnung der Widerstände zu gewinnen, welche die als Untersuchungsobjekte dienende Zeolithe dem Stromdurchgang boten, wurden sie zu Beginn der Untersuchung unmittelbar nacheinander, also unter gleichen äußeren Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse dieser verhältnismäßig rohen Messungen finden sich in Tabelle 2. Aus den gemessenen Aufladungszeiten und angelegten Spannungen sind unter Annahme der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes die in der letzten Spalte aufgeführten Widerstandswerte berechnet. Wie wir später sehen werden, ist diese Berechnungsweise für unsere Zeolithe nicht zulässig, doch sind die bei ihr sich ergebenden Fehler nicht so groß, daß sie eine Benutzung der errechneten Werte zum Zweke einer rohen Vergleichung der Zeolithe ausschließen. Die Widerstandswerte auf spez. Widerstände umzurechnen, wurde aber wegen dieser Umstände unterlassen, um so mehr, da der Querschnitt der Strombahn bei allen Versuchen der gleiche ist, die Länge derselben aber nur zwischen 2,61 und 7,07 mm schwankt, also innerhalb der Größenordnung konstant bleibt.

Tabelle 2.

Präparat	Angelegte Spannung	Kapazität	Aufladung des Elektrometers		Aufladungszeit reduziert auf 1 cm Kapazität	Widerstand
	Volt	cm	auf Volt	in Sekunden	Sekunden	in Ohm
Desmin 6	100	90 000	40	102	$11,3 \times 10^{-4}$	$25,4 \times 10^{7}$
Desmin 7	100	90 000	40	110	$12,2 \times 10^{-4}$	$27,5 \times 10^{7}$
Chabasit 3	100	90 000	40	102,5	$11,4 \times 10^{-4}$	$25,6 \times 10^{7}$
Analcim	100	90 000	40	1175	$13,1 \times 10^{-3}$	$29,5 \times 10^{8}$
Apophyllit 11 ‖ *c*	100	13	40	872	91	$20,5 \times 10^{13}$
Heulandit 1	100	683	40	126	$18,5 \times 10^{-2}$	$41,6 \times 10^{9}$
Heulandit 2	100	683	40	122	$17,9 \times 10^{-2}$	$40,3 \times 10^{9}$
Analcim	100	683	40	9	$13,2 \times 10^{-3}$	$29,7 \times 10^{8}$
Apophyllit 11 ‖ *c*	215	13	20	216	16,6	$16,0 \times 10^{13}$
Skolezit 9[a]	215	13	20	ca. 726	ca. 56	ca. $54,2 \times 10^{13}$
Natrolith 10	215	13	20	91	7	$67,7 \times 10^{12}$

Aus Tabelle 2 ergibt sich, wenn der Widerstand des Desmin 6 = 1 gesetzt wird, folgendes Verhältnis der Widerstände: Desmin = Chabassit = 1, Analcim = 10, Heulandit = 10^2, Natrolith = 3×10^5, Apophyllit = 10^6, Skolezit = etwa 2×10^6. Nach dieser Übersicht gliedern sich die Zeolithe in die gleichen Gruppen, die man bei ihnen bereits nach ihren sonstigen Eigenschaften unterschieden hat. Insbesondere tritt der weite Abstand, der Apophyllit, Skolezit und Natrolith von den übrigen Zeolithen trennt, scharf hervor.

Tabelle 3.

Präparat	Angelegte Spannung	Kapazität	Aufladung des Elektrometers		Aufladunzszeit reduziert auf 1 cm Kapazität		Temperatur
	Volt	cm	auf Volt	in Sekunden	beobachtet:	berechnet:	°C
a) Heulandit 2.	73,0	1464	11	117,5	$8,03 \times 10^{-2}$	$9,07 \times 10^{-2}$	
Mittelwerte	92,05			83,0	5,67 »	5,67 »	
aus 2 Ver-	106,9			66,0	4,51 »	4,38 »	
suchsreihen	124,3			52,5	3,59 »	3,47 »	
	160,4			36,0	2,46 »	2,42 »	
	182,2			30,5	2,08 »	2,05 »	
	213,6			24,5	1,67 »	1,67 »	
b) Heulandit 2.	73,0	1464	14,4	165,5	$11,31 \times 10^{-2}$	$12,71 \times 10^{-2}$	
Mittelwerte	92,05			113,5	7,75 »	7,75 »	
aus 2 Ver-	106,9			89,5	6,11 »	5,94 »	
suchsreihen	124,3			72,5	4,95 »	4,67 »	
	160,4			49,5	3,38 »	3,23 »	
	182,2			41,5	2,83 »	2,72 »	
	213,6			32,5	2,22 »	2,22 »	
c) Heulandit 2	73,0	1464	21	264,0	$18,03 \times 10^{-2}$	$21,25 \times 10^{-2}$	
	92,05			180,0	12,30 »	12,30 »	
	106,9			140,0	9,56 »	9,26 »	
	124,3			110,0	7,51 »	7,20 »	
	160,4			74,0	5,05 »	4,90 »	
	182,2			62,0	4,23 »	4,12 »	
	213,6			49,0	3,35 »	3,35 »	

Präparat	Angelegte Spannung Volt	Kapazität cm	Aufladung des Elektrometers auf Volt	in Sekunden	Aufladungszeit reduziert auf 1 cm Kapazität beobachtet:	berechnet:	Temperatur °C
d) Heulandit 2	93,8	2113	11	180,0	$8,52 \times 10^{-2}$	$8,52 \times 10^{-2}$	15,5
	125,7			120,0	5,68 »	5,66 »	
	158,2			87,5	4,14 »	4,18 »	
	183,9			72,5	3,43 »	3,45 »	
	219,5			58,5	2,77 »	2,77 »	
e) Heulandit 2	91,3	2113	11	93,0	$4,41 \times 10^{-2}$	$4,41 \times 10^{-2}$	23,7
	113,0			70,0	3,31 »	3,22 »	
	149,8			49,0	2,32 »	2,22 »	
	175,4			39,5	1,87 »	1,82 »	
	226,9			28,2	1,34 »	1,34 »	
f) Heulandit 2	89,9	2113	11	147,0	$6,96 \times 10^{-2}$	$6,96 \times 10^{-2}$	17,3
	124,1			100,5	4,75 »	4,71 »	
	171,0			69,5	3,29 »	3,26 »	
	222,0			51,5	2,44 »	2,44 »	
g) Heulandit 2	92,0	2113	11	188,0	$8,90 \times 10^{-2}$	$8,90 \times 10^{-2}$	15,7
	128,0			124,0	5,87 »	5,76 »	
	174,2			86,0	4,07 »	3,96 »	
	8,227			61,5	2,91 »	2,91 »	
h) Heulandit 2	93,7	2113	11	90,5	$4,28 \times 10^{-2}$	$4,28 \times 10^{-2}$	24,4
	129,8			59,0	2,79 »	2,25 »	
	228,2			29,5	1,40 »	1,40 »	

Tabelle 4.

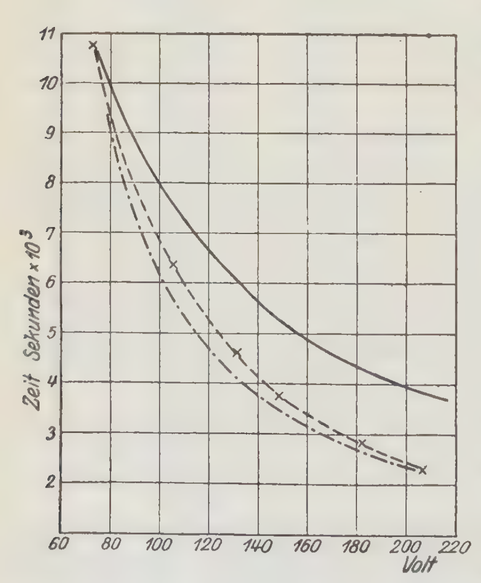
Präparat	Angelegte Spannung Volt	Kapazität cm	Aufladung des Elektrometers auf Volt	in Sekunden	Aufladungszeit reduziert auf 1 cm Kapazität beobachtet:	berechnet:	Temperatur °C
a) Desmin 6. Mittelwerte aus 2 Versuchsreihen	82,15	270 000	14,4	139,5	$5,17 \times 10^{-4}$	$5,17 \times 10^{-4}$	20,8
	116,5			80,5	2,98 »	2,76 »	
	144,0			59,0	2,18 »	2,01 »	
	162,4			48,5	1,80 »	1,71 »	
	190,0			38,5	1,42 »	1,38 »	
	226,1			30,0	1,11 »	1,11 »	
b) Desmin 6. Mittelwerte aus 2 Versuchsreihen	82,2	270 000	11	104,0	$3,85 \times 10^{-4}$	$3,85 \times 10^{-4}$	20,8
	116,5			61,5	2,28 »	2,05 »	
	144,0			44,5	1,65 »	1,50 »	
	162,4			36,0	1,33 »	1,27 »	
	190,0			29,0	1,07 »	1,03 »	
	226,1			22,3	0,82 »	0,82 »	
c) Desmin 7. Mittelwerte aus 2 Versuchsreihen	72,7	270 000	11	89,5	$3,32 \times 10^{-4}$	$4,31 \times 10^{-4}$	22,5
	90,1			62,0	2,30 »	2,30 »	
	121,6			36,8	1,36 »	1,25 »	
	134,1			30,0	1,11 »	1,05 »	
	150,1			25,0	0,92 »	0,88 »	
	174,4			19,3	0,71 »	0,70 »	
	209,4			14,8	0,55 »	0,55 »	
d) Desmin 7	82,1	270 000	14,4	116,0	$4,30 \times 10^{-4}$	$4,30 \times 10^{-4}$	19,2
	117,4			68,0	2,58 »	2,44 »	
	144,2			49,0	1,81 »	1,80 »	
	189,4			34,0	1,24 »	1,26 »	
	225,1			26,5	0,98 »	0,98 »	
e) Desmin 7	82,45	90 113	11	40,1	$4,45 \times 10^{-4}$	$4,45 \times 10^{-4}$	16,9
	108,6			28,0	3,11 »	2,97 »	
	131,7			22,4	2,49 »	2,30 »	
	165,6			16,1	1,77 »	1,71 »	
	214,6			11,4	1,27 »	1,27 »	

Tabelle 5.

Präparat	Angelegte Spannung Volt	Kapazität cm	Aufladung des Elektrometers auf Volt	Aufladung des Elektrometers in Sekunden	Aufladungszeit reduziert auf 1 cm Kapazität beobachtet:	Aufladungszeit reduziert auf 1 cm Kapazität berechnet:	Temperatur °C
a) Chabasit 5. Mittelwerte aus 2 Versuchsreihen	79,2	180 000	11	117,5	6,53 $\times 10^{-4}$	6,31 $\times 10^{-4}$	
	89,8			91,0	5,06 »	5,06 »	
	103,7			70,5	3,92 »	3,95 »	
	137,9			46,0	2,55 »	2,49 »	
	175,3			32,0	1,77 »	1,72 »	
	228,0			21,0	1,17 »	1,17 »	
b) Chabasit 5	80,6	180 000	11	53,6	2,98 $\times 10^{-4}$	2,98 $\times 10^{-4}$	21,3
	90,5			46,7	2,59 »	2,49 »	
	103,9			38,3	2,13 »	2,03 »	
	126,6			30,0	1,66 »	1,55 »	
	161,9			21,6	1,20 »	1,14 »	
	209,2			15,0	0,83 »	0,83 »	
c) Natrolith 10. Mittelwerte aus 2 Versuchsreihen	82,3	13	14,4	318,0	24,40	23,26	
	91,6			249,0	19,20	19,20	
	105,3			201,0	15,46	15,07	
	126,8			137,0	10,54	11,05	
	160,1			98,0	7,54	7,62	
	197,9			77,0	5,92	5,52	
	206,2			67,5	5,20	5,20	
d) Natrolith 10. Mittelwerte aus 2 Versuchsreihen	82,3	13	11	189,0	14,54	14,54	
	91,6			154,0	11,85	11,75	
	105,3			127,0	9,77	9,17	
	126,8			90,0	6,92	6,82	
	160,1			66,0	5,07	4,88	
	197,9			54,0	4,15	3,69	
	206,2			45,5	3,50	3,50	
e) Apophyllit 11. Stromrichtung $\perp c$	73,8	13	11	534	41,1	44,7	
	89,3			416	32,0	32,0	
	110,4			300	23,1	23,1	
	134,7			260	20,0	17,5	
	166,7			180	13,8	13,3	
	213,6			127	9,8	9,8	
f) Analcim 4	80,0	2113	14,4	22,75	10,77 $\times 10^{-3}$	10,77 $\times 10^{-3}$	19,9
	112,7			13,50	6,38 »	5,66 »	
	138,8			9,75	4,64 »	4,14 »	
	156,0			7,90	3,74 »	3,48 »	
	189,4			6,00	2,84 »	2,68 »	
	213,9			4,85	2,29 »	2,29 »	
g) Analcim 4	80,0	2113	21	33,5	15,85 $\times 10^{-3}$	15,85 $\times 10^{-3}$	19,9
	112,7			19,5	9,23 »	8,72 »	
	138,8			14,0	6,62 »	6,41 »	
	156,0			11,6	5,49 »	5,49 »	
	189,4			9,0	4,26 »	4,26 »	
	213,9			7,0	3,31 »	3,65 »	

Eine Durchsicht der in den Tabellen 3—5 zusammengestellten Beobachtungen lehrt sofort, daß die von dem Ohmschen Gesetz geforderte Proportionalität zwischen Spannung und Stromstärke bzw. Aufladungszeit bei keiner einzigen der Versuchsreihen erfüllt ist, daß vielmehr allgemein mit steigender Spannung die Stromstärke schneller ansteigt, als es diesem Gesetze

entspricht. Versucht man die Abhängigkeit der Aufladungszeit t von der Spannung e durch eine Formel wiederzugeben, so liefert die Gleichung $t = \frac{a}{e^2} + \frac{b}{e}$, in der a und b Konstanten sind, eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung. Trotzdem habe ich darauf verzichtet, die Beobachtungen durch sie wiederzugeben, da die Vorstellungen, auf Grund deren ich sie aufgestellt hatte, sich im Laufe der weiteren Untersuchung als im Widerspruche mit Beobachtungstatsachen erwiesen. Statt dessen habe ich die Formel $e - E = i \cdot W$, wo E eine elektromotorische Gegenkraft und W den Ohmschen Widerstand des Zeoliths bedeutet, zur Berechnung der Versuche herangezogen, obwohl diese Formel in vielen Fällen sich bei weitem nicht so gut den Beobachtungswerten anpaßt wie die erste. Immerhin wird auch durch sie die Abhängigkeit von Strom und Spannung mit bemerkenswerter Annäherung richtig wiedergegeben, und die sich zeigenden systematischen Abweichungen stehen im Einklange mit Beobachtungen und lassen sich auf Grund derselben erklären. Setzt man in die Formel $e - E = i \cdot W$ den auf S. 183 für i angegebenen Ausdruck ein, so wird $e - E = \frac{1}{9 \times 10^{11}} \cdot \frac{V}{t} \cdot W$, wenn t die auf 1 cm Kapazität reduzierte Aufladungszeit bedeutet, innerhalb welcher das Elektrometer das Potential von V Volt erreicht. In beistehender Figur ist für den Analcim 4 die Abhängigkeit der Aufladungszeit von der Spannung dargestellt, und zwar durch die gestrichelte Kurve gemäß den in Tabelle 5 f mitgeteilten Beobachtungswerten, während die strichpunktierte aus der Formel $e - 36{,}54 = \frac{2{,}44 \cdot 10^{10} \cdot 14{,}4}{9 \cdot 10^{11} \cdot t} = \frac{0{,}3905}{t}$ berechnet ist; die ausgezogene Kurve gibt die Zeit-Volt-Werte, die sich nach dem Ohmschen Gesetz aus dem Beobachtungswerte bei 72,8 Volt ergeben sollten.



Die Figur zeigt, daß die gestrichelte Beobachtungskurve nicht, wie es die Formel verlangt, für 36,54 Volt einen unendlich großen t-Wert erreicht, sondern dies offenbar erst für eine viel kleinere Spannung, vielleicht $e = 0$, tut. Diesem Verlaufe der Beobachtungskurve würde die oben erwähnte erste Formel entsprechen.

Bezüglich der von mir angewendeten Formel würde diese Abweichung von der Beobachtung besagen, daß das von der Formel verlangte Verhalten, daß bei Spannungen, die unter dem Werte 36,54 Volt liegen, kein Strom mehr den Zeolithen durchlaufen dürfte, tatsächlich nicht erfüllt ist. Der experimentelle Versuch bestätigt, daß auch bei niedrigerer Spannung eine Stromleitung durch den Kristall erfolgt, wie ja analoge Erscheinungen auch bei dem Durchgang von Gleichstrom durch flüssige Elektrolyte mit polarisierbaren Elektroden bekannt sind. Die hier am Analcim dargelegte Abweichung zwischen Beobachtung und der zu ihrer Wiedergabe gewählten Formel ist bei allen Zeolithen die gleiche. Eine Erklärung für diese wird weiter unten versucht. Es wäre, wie ein Blick auf die Figur lehrt, möglich, die maximale Abweichung zwischen Beobachtung und Berechnung erheblich — etwa auf die Hälfte — durch geeignete Wahl der Konstanten der Formel herabzudrücken. Ich habe hierauf verzichtet, da es sich um eine systematische, nicht durch zufällige Messungsfehler, sondern in einem besonderen Verhalten der Zeolithe begründete Abweichung handelt.

Berechnet man aus den Angaben der Tabellen 3—5 mit Hilfe der Formel $e - E = i \cdot W$ die Werte E und W für die Versuchsreihen, so ergeben sich die in Tabelle 6 angegebenen Zahlen für sie. Wie weit Berechnung und Beobachtung bei den Versuchsreihen übereinstimmen, ist aus einem Vergleich der unter »Aufladungszeit reduziert auf 1 cm Kapazität« in den Tabellen 3—5 sich findenden zwei Spalten zu entnehmen.

Tabelle 6.

Präparat	Gemessene Werte siehe:	E Volt	W Ohm	Spez. Widerstand Ohm	Temperatur °C
Desmin 6	Tabelle 4 a	35,48	$1,27 \times 10^9$	$1,55 \times 10^8$	20,8
»	» 4 b	37,54	$1,24 \times 10^9$	$1,51 \times 10^8$	20,8
Desmin 7	» 4 c	47,38	$7,01 \times 10^8$	$1,81 \times 10^8$	22,5
»	» 4 d	32,55	$1,14 \times 10^9$	$2,94 \times 10^8$	19,2
»	» 4 e	24,46	$1,92 \times 10^9$	$4,95 \times 10^8$	16,9
Heulandit 2	» 3 a	35,80	$2,36 \times 10^{11}$	$3,86 \times 10^{10}$	—
»	» 3 b	36,06	$2,36 \times 10^{11}$	$3,86 \times 10^{10}$	—
»	» 3 c	36,29	$2,39 \times 10^{11}$	$3,91 \times 10^{10}$	—
»	» 3 d	27,76	$4,23 \times 10^{11}$	$6,91 \times 10^{10}$	15,5
»	» 3 e	26,63	$2,14 \times 10^{11}$	$3,50 \times 10^{10}$	23,7
»	» 3 f	13,08	$4,07 \times 10^{11}$	$6,65 \times 10^{10}$	17,3
»	» 3 g	20,53	$4,81 \times 10^{11}$	$7,86 \times 10^{10}$	15,7
»	» 3 h	23,17	$2,28 \times 10^{11}$	$3,73 \times 10^{10}$	24,4
Chabasit 5	» 5 a	42,75	$1,72 \times 10^9$	$3,05 \times 10^8$	—
»	» 5 b	25,16	$1,22 \times 10^9$	$2,17 \times 10^8$	21,3
Natrolith 10	» 5 c	41,84	$5,11 \times 10^{13}$	$1,65 \times 10^{12}$	—
»	» 5 d	37,45	$4,69 \times 10^{13}$	$1,52 \times 10^{12}$	—
Apophyllit 11 $\perp c$	» 5 e	29,19	$1,43 \times 10^{14}$	$1,71 \times 10^{13}$	—
Analcim 1	» 5 f	36,54	$2,44 \times 10^{10}$	$5,63 \times 10^9$	19,9
»	» 5 g	29,51	$2,74 \times 10^{10}$	$6,33 \times 10^9$	19,9

Aus der Tabelle 6 ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß die E-Werte alle von gleicher Größenordnung sind, während die W-Werte in den extremen Fällen sich wie 1 : 100 000 verhalten. Als Mittelwert für E berechnet sich, wenn man von dem Werte 13,08 aus später anzuführenden Gründen absieht, 33. Die Schwankungen, welche E um diesen Mittelwert in den verschiedenen Versuchsreihen aufweist, gehen erheblich über die Größe der Versuchsfehler hinaus, obwohl ein relativ kleiner Fehler in der Ermittlung der Aufladungszeit einen beträchtlichen in der Berechnung des E-Wertes nach sich zieht.

In der vorletzten Spalte der Tabelle 6 sind die auf einen Zentimeterwürfel der Versuchsmineralien umgerechneten W-Werte angegeben, um so einen Vergleich der Zeolithe mit anderen bekannten Mineralien hinsichtlich ihres Leitungsvermögens zu ermöglichen. Es muß aber betont werden, daß diese Umrechnung nur zulässig ist, wenn der Widerstand der Zeolithe proportional ihrer Länge ist, was ich bisher nicht mit Sicherheit feststellen konnte. Aus Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. IV, 1905, S. 450 habe ich für einige Mineralien das spezifische Leitungsvermögen entnommen und führe die in spezifische Widerstände umgerechneten und abgerundeten Werte zum Vergleich an. Alle Angaben beziehen sich auf Zimmertemperatur.

Glimmer	2×10^{17}	Kalkspat	$\parallel c$	$0,5 \times 10^{15}$
Topas	} $> 1 \times 10^{17}$	»	$\perp c$	1×10^{16}
Flußspat	} $> 1 \times 10^{17}$	Alaun		$0,5 \times 10^{15}$
Steinsalz	} $> 1 \times 10^{17}$	Gips		$0,2 \times 10^{15}$

Die Zeolithe sind also gegenüber diesen Mineralien als gute Leiter zu bezeichnen.

III. Die den Stromdurchgang in den Zeolithen beeinflussenden Faktoren.

Es erhebt sich zunächst die Hauptfrage, ob der beobachtete Stromtransport in den Zeolithen tatsächlich durch den Wassergehalt bedingt ist, wie im vorhergehenden angenommen wurde. Der Nachweis der Richtigkeit dieser Annahme würde erstens die Folgerung nach sich ziehen, daß das Wasser in den Zeolithen zum mindesten teilweise in Ionen gespalten ist, und zweitens erlauben, aus der Größe des Leitvermögens wenn auch nur qualitative Schlüsse auf die Wasserbindung zu ziehen. Dieser Nachweis scheint mir durch folgende zwei Beobachtungen erbracht zu sein:

1. Heulanditplatte 1 ergab bei 21,2°, einer Kapazität des Elektrometers von 513 cm und einer angelegten Spannung von 84,3 Volt eine Aufladungszeit von 67,5″ (Aufladung = 11 Volt), die auch bei wiederholtem Herausnehmen und Wiedereinsetzen des Kristalls in die Klemmvorrichtung keine wesentlichen Schwankungen zeigte. Dann wurde die Platte $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 70—80° erwärmt, und so eine geringe Entwässerung — maximal 1 % H_2O —

herbeigeführt. Als nun die Platte noch warm in die Klemmvorrichtung mit der auch vorher zur Messung benutzten Stelle eingesetzt wurde, ergab sich bei 85,7 Volt Spannung eine Aufladungszeit von 202″, die während der nächsten $3\frac{1}{2}$ Minuten — offenbar infolge der eintretenden Abkühlung der Platte — auf 252″ stieg, wobei die Zimmertemperatur 21,6° betrug. Innerhalb der nächsten 20 Minuten blieb dieser Wert annähernd konstant. Da ich hieraus die Vermutung schöpfte, daß der Wasserverlust durch Stromtransport der bekanntlich bei Zimmertemperatur äußerst langsamen Wasseraufnahme des Zeoliths aus der umgebenden Luft an Größe nahe oder völlig gleichkomme, wurde 12 Minuten der Strom ausgesetzt. Danach betrug die Aufladungszeit 214″, nach einer weiteren Strompause von 20 Minuten 178″. Dann wurde auf das aus der Klemme frei herausragende Ende des Kristalls, etwa 1 cm vom Kontakte entfernt, ein kleines angefeuchtetes Filtrierpapierkügelchen gelegt, um die Wasseraufnahme zu beschleunigen. Die Folge war ein sofort einsetzendes schnelleres Sinken der Aufladungszeit, die 20 Minuten nach Aufsetzen des Kügelchens bei 89,4 Volt nur noch 115″ betrug und nach weiteren 20 Minuten bei 85 Volt 97,5″. Ein analog durchgeführter Kontrollversuch ergab genau die gleichen Beobachtungen.

Es ergibt sich also hieraus, daß das Leitvermögen des Heulandits sicher nicht durch die Beweglichkeit der Kationen des Silikates bedingt ist, da sonst die Leitfähigkeit des Zeoliths, als er noch warm in die Klemmvorrichtung gespannt wurde, am größten hätte sein müssen. Die Beobachtungen sind offenbar so zu deuten, daß durch den Fortgang eines Teiles des Wassers erstlich eine Verarmung an Ionen eintrat und zweitens der noch vorhandene Wasserrest jetzt fester als zuvor von dem Silikatgitter gebunden wurde. Der Heulandit eignet sich zu diesem Versuche besonders gut, weil er abgegebenes Wasser bei Zimmertemperatur nur sehr langsam wieder aufnimmt, so daß mit ihm sich der geschilderte Versuch in aller Ruhe durchführen läßt, was bei Verwendung von Desmin oder Chabasit, die ihr Wasser sehr schnell wieder aufnehmen, nicht der Fall sein würde.

2. Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Behauptung, daß das Wasser in den Zeolithen deren Leitfähigkeit bedingt, bilden die Änderungen, welche bei einer Reihe von Zeolithen die Stromstärke mit der Dauer des Stromes erfährt, und die Mittel, durch welche sich diese Änderungen verhindern lassen. Ein Teil der Zeolithe, und zwar die gut leitenden — Chabasit, Desmin, Analcim, Heulandit — zeigen keine wesentliche Veränderung ihres Widerstandes mit der Stromdauer. Als Beispiel sei in Tabelle 7, linke Hälfte, eine mit Heulandit 2 ausgeführte Versuchsreihe wiedergegeben, die zugleich die weiter unten behandelte Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur deutlich erkennen läßt. Die angegebenen Aufladungszeiten beziehen sich auf eine Kapazität von 2113 cm und ein Aufladungspotential des Elektrometers von 11 Volt.

Tabelle 7.

Heulandit 2				Skolezit 9ª		
Strom-dauer Minuten	Angelegte Spannung Volt	Aufladungs-zeit Sekunden	Zimmer-temperatur °C	Strom-dauer Minuten	Angelegte Spannung Volt	Aufladungs-zeit Sekunden
0	208	48	21,6	0	220,8	70
36	211,3	46	21,6	3	220,5	93
114	221,5	44,6	21,0	8	220,7	107
241	219,5	59,5	18,9	12	221,3	111
321	227,8	58	18,75	17	222,3	121
967	223,6	52	20,6	34	222,0	158
1041	224,0	50	20,85	50	224,0	161
1146	223,9	53	20,45	71	223,5	170
1251	222,2	57	20,2	Während 15	Min. Strom	ausgeschaltet
1476	209,8	53	21,0	0	219,0	108

Der Natrolith zeigt dagegen eine schon recht kräftige Widerstandszunahme, die dann beim Skolezit und Apophyllit in schärfster Weise hervortritt. Dabei wurde die Tatsache festgestellt, daß besonders starke Widerstandszunahmen dann beobachtet werden, wenn der Messung bei niederer Spannung eine solche bei höherer vorangegangen ist. Die rechte Hälfte der Tabelle 7 gibt einen Überblick über die rasche Widerstandszunahme, die Skolezit 9ª mit der Stromdauer zeigt. Die Kapazität betrug bei diesem Versuch 13 cm, und es wurden die Zeiten bis zur Aufladung des Elektrometers auf 11 Volt ermittelt. Die Temperatur änderte sich während der Versuchsreihe nur um 0,3° und betrug im Mittel 17,9°. Derartige Widerstandsänderungen mit wachsender Stromdauer, ebenso wie das aus Tabelle 7 rechts ersichtliche allmähliche Zurückgehen des Widerstandes auf seinen ursprünglichen Wert bei Ausschaltung des Stromes wurden bei Skolezit und Apophyllit bei Anwendung trockner Elektroden stets beobachtet mit Ausnahme einer Versuchsreihe am Apophyllit (Tabelle 5e), auf die weiter unten eingegangen wird. Diese Beobachtungen führten zu der Annahme, daß geringes Diffusionsvermögen die Ursache der anomalen Erscheinungen sei. Offenbar führt bei diesen Zeolithen der Strom mehr Wasser fort, als durch Diffusion zuströmt, so daß eine fortschreitende Verarmung der Strombahn an Ionen eintritt, die erst bei zeitweiliger Ausschaltung des Stromes durch die langsame Nachdiffusion ausgeglichen wird. Da diese Verarmung der Strombahn an den Elektroden einsetzt, so müssen, wenn die gegebene Erklärung zutrifft, bei Verwendung von Wasserelektroden die anomalen Erscheinungen verschwinden, da dann stets ebensoviel neue Ionen vom Strom in den Kristall an der einen Elektrode hineingeführt werden, als ihn an der anderen Elektrode verlassen. Der Versuch bestätigte vollkommen diese Voraussage und damit die Deutung der beobachteten Erscheinungen. Es wurde Skolezit 8 zunächst zwischen den gewöhnlichen trocknen Metall-

elektroden untersucht und zeigte dabei die eben beschriebene kräftige Widerstandserhöhung mit der Stromdauer. Sofort danach wurde er zwischen zwei feuchten Elektroden in die Klemmeinrichtung gesetzt, die in der Weise angebracht waren, daß auf den Metallelektroden unter Zwischenschaltung einer Stanniollage angefeuchtete Filtrierpapierkissen lagen, auf denen gut isolierende dünne Glimmerscheiben ruhten, die durch eine kleine Öffnung scharf umgrenzte Filtrierpapierbäuschchen hindurchtreten ließen, welche den Kristallplatten angepreßt wurden. Die Größe dieser auch bei allen anderen analogen Versuchen stets benutzten feuchten Elektroden betrug $3{,}65 \times 1{,}85$ mm bzw. $2{,}9 \times 2{,}3$, so daß der mittlere Querschnitt der Strombahn 6,71 qmm betrug. Die mit dieser Anordnung angestellten Messungen, bei denen die Kapazität 13 cm und die Temperatur, nur um 0,1° schwankend, 23,2° betrug, sind in Tabelle 8 links zusammengestellt. Eine entsprechende Messungsreihe mit feuchten Elektroden wurde auch am Apophyllit 11 ausgeführt, wobei der Strom den Kristall in der Richtung der Vertikalachse durchlief.

Tabelle 8.

Skolezit 8			Apophyllit 11		
Stromdauer Minuten	Angelegte Spannung Volt	Aufladungszeit Sekunden	Stromdauer Minuten	Angelegte Spannung Volt	Aufladungszeit Sekunden
0	83,9	57,3	0	88,0	49
2,5	83,7	42,5	10,5	86,6	49
3,5	83,4	40,5	21	86,3	41
7	84,0	36,0		174,2	14,3
11	83,3	35,5	26	86,8	34,5
13	108,5	25,0		112,2	24
16	84,1	34,5		174,0	12
*	107,8	24,2		85,4	31
*	132,9	17,5		110,0	25
*	167,8	14,0	*	84,4	33
20,5 *	84,0	34,0	*	109,9	21,5
*	220,0	9,4	*	170,0	12,6
23,5	84,1	35,0	56 *	220,9	7,3
25	84,3	35,0	57	85,7	29
26	222,3	9,4	76	86,4	23
42	224,7	10,5	110	87,4	33,5
43	86,0	35,5			

Aufladungszeit reduziert auf 1 cm Kapazität. Sekunden		Angelegte Spannung	Aufladungszeit reduziert auf 1 cm Kapazität. Sekunden		Angelegte Spannung
beobachtet:	berechnet:	Volt	beobachtet:	berechnet:	Volt
2,62	2,62	84,0	2,54	2,54	84,4
1,71	1,79	107,8	1,64	1,54	109,9
1,35	1,36	132,0	0,97	0,80	170,0
1,08	1,00	167,9	0,56	0,56	220,9
0,72	0,72	220,0			
$E = 26{,}53$ Volt	$W = 1{,}11 \times 10^{13}$ Ohm		$E = 39{,}80$ Volt	$W = 8{,}14 \times 10^{12}$ Ohm	

Die Versuchsbedingungen waren genau die gleichen wie beim Skolezit, nur betrug die Temperatur 22,5°. Die Versuchsreihe am Apophyllit 11 findet sich auf Tabelle 8 rechts wiedergegeben. Bei beiden Versuchsreihen der Tabelle 8 setzte der Beginn der Stromdauer etwa eine Minute nach dem Einspannen der Kristalle zwischen die feuchten Elektroden ein. Im unteren Teil der beiden Tabellen sind die zur Berechnung der E- und W-Werte benutzten Zahlen angegeben. Sie entsprechen den in den oberen Tabellenteilen mit einem Stern versehenen Beobachtungen.

Wie diese Beispiele zeigen, hört die Erscheinung der Widerstandsvermehrung mit der Stromdauer auf, wenn der Kristall zwischen Wasserelektroden untersucht wird, nicht aber ist hier die elektromotorische Gegenkraft verschwunden. Wird nur eine Elektrode durch eine Wasserelektrode gebildet, die andere dagegen durch eine trockne Metallelektrode, so bleibt die Erscheinung der Widerstandsvermehrung mit der Stromdauer nicht aus, einerlei, ob die Wasserelektrode Anode oder Kathode bildet. Es geht hieraus hervor, daß — wie unsere Vorstellung es verlangt — an beiden Elektroden Ionenverarmung durch den Stromdurchgang entsteht, wenn keine feuchten Elektroden angewendet werden. Diese Beobachtung sei durch die in Tabelle 9 mitgeteilte Versuchsreihe belegt, die mit Skolezit 9ª,

Tabelle 9.

Anode = Wasserelektrode, Kathode = Metallelektrode			Kathode = Wasserelektrode, Anode = Metallelektrode		
Stromdauer Minuten	Angelegte Spannung Volt	Aufladungszeit Sekunden	Stromdauer Minuten	Angelegte Spannung Volt	Aufladungszeit Sekunden
0	100,1	101	55,5	95	50
3	100,2	133	56,5	95,7	75
7	100,4	171	59	95,9	90
12	96,3	170	62	95,8	104
17	96,2	170	66,5	95,9	107
24	96,3	169	74	96,3	109,5
	226,0	27	79	226,3	23
	225,8	31,5	80	226,3	32
	225,7	33,5	81	226,3	37,5
	226,0	34,5	83	226,6	37,5
37,5	225,9	38	86	226,7	38
38	96,5	332, eine merkbare Aufladung beginnt erst nach 120 Minuten.	87	96,3	235
			92—103 war der Strom ausgeschaltet		
43	97,1	195	103	97,2	90
47—52 war der Strom ausgeschaltet.					
52	94,9	109			
54 wurde der Strom für 1 Minute ausgeschaltet und an der Meßapparatur die Pole vertauscht					

Kapazität 13 cm, Aufladung des Elektrometers auf 11 Volt und bei einer Temperatur von 20,3° durchgeführt wurde. Auch bei diesem Versuche begann die Stromdauer unmittelbar nach dem Aufsetzen des Kristalls auf die Wasserelektrode.

Es läßt sich auf Grund dieser Messungsergebnisse nicht entscheiden, ob bei Anwendung von Wasserelektroden außer der Unterdrückung der beschriebenen anomalen Erscheinungen, d. h. Ermöglichung des für diese Zeolithe normalen Stromdurchganges, noch eine weitere Widerstandsverminderung dadurch entsteht, daß in dem Kristall jetzt mehr Wasser enthalten ist als in dem gewöhnlichen lufttrocknen. Ich möchte das letztere für wahrscheinlich halten, da der Heulandit, der, wie die oben mitgeteilten Versuche zeigten, keine merkliche Widerstandsvermehrung mit der Stromdauer erfährt, eine Widerstandsverminderung zeigt, wenn er mit Wasser in Berührung gebracht wird. Tabelle 10 gibt die Ergebnisse einer solchen Untersuchung am Heulandit 1 wieder, und zwar lag der Kristall auf einer Wasserelektrode, die beim Versuch a Anode, bei b Kathode war, während die zweite Elektrode immer eine trockne Metallelektrode bildete. Bei den Versuchen c bis f lag der Kristall in stets unveränderter Lage zwischen zwei trocknen Metallelektroden, welche an dem einen Ende des Kristalls angesetzt waren, während das andere frei aus der Klemme herausragte. Auf dieses herausragende Ende, mehr als 1 cm von den Elektroden entfernt, wurde bei den Versuchen d und f ein feuchtes Filtrierpapierkügelchen von etwa 3 mm Durchmesser aufgelegt.

Schließlich wurde die Einwirkung der Befeuchtung auch noch an Heulandit 2 untersucht, indem dieser zuerst zwischen trocknen Metallelektroden, dann zwischen zwei Wasserelektroden eingeklemmt war. Tabelle 11 bringt die Versuchsergebnisse am Heulandit 2. Die Kapazität betrug bei den Versuchen der Tabellen 10 und 11 2113 cm, und es wurden die Zeiten bis zur Aufladung des Elektrometers auf 11 Volt gemessen.

Tabelle 10.

	E Volt	W Ohm	Spez. Widerstand Ohm	Temperatur °C
a) Anode = Wasserelektrode, Kathode = Metallelektrode	10,33	$1,53 \times 10^{11}$	$4,94 \times 10^{10}$	23,2
b) Kathode = Wasserelektrode, Anode = Metallelektrode	4,73	$1,56 \times 10^{11}$	$5,03 \times 10^{10}$	23,2
c) Trockne Metallelektroden . .	22,74	$6,27 \times 10^{11}$	$2,02 \times 10^{11}$	18,0
d) Desgl. Auf freies Kristallende feuchter Filtrierpapierbausch	16,55	$2,85 \times 10^{11}$	$9,19 \times 10^{10}$	18,6
e) Trockne Metallelektroden . .	20,43	$5,88 \times 10^{11}$	$1,90 \times 10^{11}$	18,9
f) Desgl. Auf freies Kristallende feuchter Filtrierpapierbausch	18,60	$2,96 \times 10^{11}$	$9,55 \times 10^{10}$	19,1

Tabelle 11.

	Angel. Spannung Volt	Aufladungszeit reduziert auf 1 cm Kapazität. Sekunden beobachtet:	berechnet:	E Volt	W Ohm	Spezifischer Widerstand Ohm
a) Trockne Metallelektroden.	81,0	$11{,}3 \times 10^{-2}$	$11{,}3 \times 10^{-2}$	21,07	$5{,}05 \times 10^{11}$	$8{,}25 \times 10^{10}$
	105,1	7,8 »	7,8 »			
Temperatur: 20,3°	163,6	4,6 »	4,5 »			
	207,5	3,4 »	3,4 »			
b) Wasserelektroden.	81,2	$12{,}97 \times 10^{-2}$	$12{,}97 \times 10^{-2}$	10,50	$0{,}69 \times 10^{11}$	$1{,}13 \times 10^{10}$
Temperatur: 20,2°.	105,3	8,89 »	9,47 »			
Der Kristall hatte	163,2	5,68 »	5,74 »			
sich noch nicht mit	212,2	4,31 »	4,31 »			
den Elektroden ins Gleichgewicht gesetzt						
c) wie b, Messung 30 Minuten später.	84,0	$8{,}19 \times 10^{-2}$	$8{,}19 \times 10^{-2}$	3,57	$0{,}50 \times 10^{11}$	$8{,}17 \times 10^{9}$
	167,7	3,88 »	3,88 »			
Temperatur: 19,7°	217,8	2,93 »	2,93 »			

Die Versuche der Tabellen 10 und 11 lehren, daß durch Befeuchtung der Widerstand der Zeolithe stark herabsinkt, und zwar um so stärker, je intensiver die Befeuchtung auf die Strombahn ausgeübt wird. So sinkt der Widerstand bei Verwendung nur einer Wasserelektrode auf etwa $\frac{1}{4}$ des Wertes, der bei trocknen Metallelektroden erhalten wurde. Bei Verwendung von zwei Wasserelektroden sinkt er dagegen bis auf $\frac{1}{8}$ dieses Wertes. Wurde die Befeuchtung an weit außerhalb der Strombahn liegenden Stellen des Kristalls ausgeführt, so zeigte sich eine zwar deutliche, aber viel geringere Herabsetzung des Widerstandes als bei den vorangehenden Versuchen. Nach diesen Versuchsergebnissen werden auch Beobachtungen am Apophyllit verständlich, die mir zuerst unerklärlich waren. Als der Apophyllit 11 zuerst auf sein Leitvermögen geprüft wurde, verhielt er sich sehr unregelmäßig und zeigte die beschriebenen starken Widerstandszunahmen mit der Stromdauer, so daß die Durchführung einer Versuchsreihe zur Bestimmung von E und W unmöglich war. Als ich aber eines Tages ihn nochmals vornahm, ergaben sich recht brauchbare Werte, die in Tabelle 5e mitgeteilt sind. Am nächsten Tage war seine Leitfähigkeit bereits wieder so stark gesunken, daß zur Aufladung des Elektrometers auf 21 Volt 960″ erforderlich waren, und der Widerstand wuchs mit der Stromdauer so schnell an, daß die Aufladung des Elektrometers auf 11 Volt nicht abgewartet werden konnte. Die Erklärung für dieses sonderbare Verhalten lag darin, daß Apparatur und Präparat eine Woche in einem ungeheizten

Raume gestanden hatten und erst etwa eine Stunde vor Ausführung der erfolgreichen Versuchsreihe am Apophyllit in einen warmen Raum gebracht worden waren. Der Apophyllit stellte sich nun offenbar mit seinem Wassergehalt auf die erhöhte Temperatur ein, und das hierbei frei werdende Wasser bedingte die erhöhte Leitfähigkeit und das Zurückdrängen der anomalen Erscheinungen der Widerstandsvermehrung. Analoge Erfahrungen habe ich dann, wenn auch in nicht ganz so ausgeprägter Weise, mit dem Skolezit gemacht.

Die elektromotorische Gegenkraft E.

Wir haben oben die beobachtete Abhängigkeit des Stromes von der Spannung angenähert durch die bekannte Formel wiedergeben können, welche die Stromstärke in einem Stromkreise angibt, der eine elektromotorische Gegenkraft enthält. Die Berechnung dieser Polarisation E führte aber zu so hohen Werten, daß ich es anfänglich für ausgeschlossen hielt, daß tatsächlich eine elektromotorische Gegenkraft von diesen Beträgen vorliege. Nähere Nachprüfungen haben mich aber dazu geführt, nun doch an das Vorhandensein elektromotorischer Gegenkräfte von der berechneten Höhe zu glauben.

Ich habe zuerst versucht, die Polarisationsströme direkt mit Hilfe des Elektrometers zu beobachten. Bei den gutleitenden Zeolithen, wie Desmin und Chabasit, sind die Aussichten auf Erfolg gering, da bei der hohen Leitfähigkeit dieser Zeolithe der Polarisationsstrom schnell abklingen wird und die Prüfung auf das Vorhandensein desselben erst erfolgen kann, nachdem der die Polarisation erzeugende Strom ausgeschaltet und die Erdung des Elektrometers aufgehoben ist. So ergaben auch Versuche mit Chabasit nur Aufladungen des Elektrometers bis zu 5 Volt. Erfolgreich waren Experimente mit Heulandit 2, der nach vorangegangener Behandlung mit 220 Volt Aufladungen des Elektrometers bis zu 25 Volt, in einem Falle sogar 32 Volt bewirkte. Gegen diese Versuche läßt sich der Einwand erheben, daß es sich hier nicht um Polarisation, sondern um Rückstandswirkungen handelt. Ich habe darum noch auf folgendem Wege den Nachweis einer Polarisation zu erbringen versucht. Legt man an den Zeolith zunächst längere Zeit eine hohe Spannung an, um eine kräftige Polarisation hervorzurufen, so wird beim unmittelbar darauf erfolgendem Anlegen niedrigerer Spannung dann eine sehr starke Hemmung des Stromdurchganges auftreten, wenn diese niedrigere Spannung unter der Polarisationsspannung liegt. Gemäß diesem Gedankengang wurden mit Heulandit 2 die in der folgenden Tabelle 12 zusammengefaßten Versuche angestellt. Die dort angegebenen Zahlen sind die zur Aufladung des Elektrometers auf 11 Volt erforderlichen. Die Temperatur betrug 18,8°.

Tabelle 12.

Zeit seit Versuchsbeginn Minuten	Angelegte Spannung Volt	Aufladungszeit des Elektrometers für 11 Volt Sekunden
0	22,1	27; 28
1—10	220,0	—
10,5	22,0	76 (die ersten 15″ keine erkennbare Aufladung des Elektrometers
15	22,0	26; 27
18	48,3	6,7; 6,3; 6,2; 6,4
19—28	220,0	—
28	50,1	7; 6,5; 6,0
43	50,6	5,7; 5,4; 5,4
46—55	228,5	—
55	51,5	5,5; 5,6
57	30,3	14; 13,3; 12,5
61	30,1	13; 12; 12,3
63—72	225,0	—
72	30,0	34 (die ersten 12″ keine erkennbare Aufladung des Elektrometers)
73	30,0	15

Es zeigt sich also, daß durch vorangegangene Anlegung von 220 Volt an den Kristall keine erhebliche Verlängerung der Aufladungszeit eintritt, solange man mit Spannungen von 48 Volt oder darüber arbeitet; daß dagegen solche Verlängerungen in sehr ausgeprägter Weise auftreten, sobald man Spannungen von 30 Volt oder darunter wählt. Da bei 30 und 22 Volt in den ersten 12″ bzw. 15″ überhaupt keine merkbare Aufladung stattfindet, so muß hiernach für die Polarisationsspannung ein Mindestwert von etwa 28 Volt angenommen werden, während der Höchstwert im vorliegenden Falle 48 Volt betragen würde. Die so erhaltenen Grenzwerte stimmen recht befriedigend sowohl mit den vorangehenden Versuchen der unmittelbaren Messung derselben wie mit den aus den Strom-Spannungsmessungen berechneten Werten.

Weiter habe ich dann noch einen Nachweis des Vorhandenseins einer elektromotorischen Gegenkraft dadurch zu erbringen versucht, daß ich an das Elektrometer unter Zwischenschaltung des Heulandits eine bekannte Spannung anlegte und prüfte, bis zu welcher Spannung das Elektrometer sich auflud. Ist eine elektromotorische Gegenkraft im Zeolith wirksam, so wird sich das Elektrometer nur bis zu einer Höhe aufladen, die der Differenz von angelegter Spannung und Gegenkraft entspricht. Die schwache Seite dieses Prüfungsverfahrens beruht darin, daß die Polarisation bei den Zeolithen abhängig ist von der Spannung, unter welcher der Kristall steht, daß sie bei kleinen Spannungen sehr gering wird. Da nun bei fortschreitender Aufladung des Elektrometers die Spannung über dem Kristall immer kleiner wird, so wird die anfangs kräftige Polarisation dann, wenn sie zur

Messung kommt, bereits gering sein. Wir werden also auch hier nur Minimalwerte der Polarisationsspannung erhalten können. Die Messung ergab bei Heulandit 1 wie Heulandit 2 eine Gegenkraft von 9,3—9,5 Volt. Als vor Ausführung des Versuches längere Zeit 220 Volt Spannung an den Kristall gelegt war, gelang es, höhere Gegenkräfte, 11,5—14 Volt, zu erhalten. Es sei erwähnt, daß zur Vermeidung von Fehlern infolge unrichtiger Angaben der Meßinstrumente die Elektrometerausschläge vor Durchführung der Versuche mit dem gleichen Präzisions-Voltmeter geeicht wurden, mit dem beim Versuch die Höhe der angelegten Spannung festgestellt wurde. Daß nach diesem Verfahren weit niedrigere Polarisationsspannungen ermittelt werden, als sie beim gewöhnlichen Stromdurchgang durch den Zeolith bei Aufnahme der Strom-Spannungskurven auftreten, lehrt auch ein vergleichender Blick auf das Protokoll zweier der im vorhergehenden geschilderten Aufladungsversuche des Elektrometers, bei deren einem zuvor längere Zeit eine Spannung von 220 Volt an dem Kristall gelegen und in ihm eine kräftigere, länger anhaltende Polarisierung hervorgerufen hat, und bei deren zweitem eine solche Vorbehandlung nicht stattgefunden hat. Tabelle 13 gibt zwei solche Versuche wieder.

Tabelle 13.

An den Kristall war vor Versuchsbeginn 5 Minuten 220 Volt Spannung angelegt			Kristall ohne Vorbehandlung		
Das Elektrometer ist aufgeladen		Angelegte Spannung	Das Elektrometer ist aufgeladen		Angelegte Spannung
nach Sekunden	auf Volt	Volt	nach Sekunden	auf Volt	Volt
0	0	ca. 222,0	0	0	ca. 222,0
22	125		10	90	
40	160		19	125	
56,5	178		35	160	
70	188		46	178	
90	195		58	188	
103	198,5		69	195	
116	201		88	202	
130	203		103	205	
153	205	222,0	118	208	
188	206,5		127	208,8	222,8
225	209	222,2	160	210,2	
260	210	223,0	175	211,0	222,2
305	210,5	222,2	220	212,0	222,2
340	210,7	222,6	260	213,8	223,3
—	211,0	223,0	300	214,5	223,8
440	210,7	222,0	360	214,7	224,0
500	210,0	221,6	400	215,0	224,0
			470	214,5	223,6

Ich möchte hier nicht auf die weiteren Versuche eingehen, die ich zur Aufklärung der Natur dieser elektromotorischen Gegenkraft noch angestellt habe, da diese Untersuchungen noch im Gange sind und demnächst veröffentlicht werden. Ich will nur kurz ohne nähere Begründung zusammenfassen, welche Meinung über diese Gegenkräfte ich mir auf Grund meiner bisherigen Versuche gebildet habe, auf die Gefahr hin, daß spätere Experimente sie als falsch erweisen:

1. Es treten bei Gleichstromdurchgang tatsächlich die rechnerisch sich ergebenden hohen elektromotorischen Gegenkräfte auf.
2. Die elektromotorische Gegenkraft entsteht durch Verarmung der Strombahn an Ionen beim Stromdurchgang. Die anomal hohen Polarisationsspannungen entstehen dadurch, daß die Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode sich in einem an Ionen ungeheuer armen Medium befinden.
3. Die Höhe der Verarmung an Ionen im Strombereich und daher auch die Höhe der Polarisationsspannung ist eine Funktion der Größe der angelegten Spannung.

Einfluß der Temperatur.

Das Leitvermögen der Zeolithe wird in sehr hohem Maße von der Temperatur beeinflußt. Um diesen Einfluß quantitativ festzustellen, wurden am Heulandit 2 Stromspannungsmessungen bei 5 verschiedenen Temperaturen ausgeführt, wobei der Kristall in unveränderter Lage in der Klemmvorrichtung blieb. Zuerst wurde bei 15,5° gemessen, dann der Versuchsraum auf 23,7° erwärmt, darauf plötzlich auf 17,3° abgekühlt, nach weiterer Abkühlung 2 Stunden auf 15,7° konstant gehalten und schließlich wieder auf 24,4° erwärmt. Die Messungswerte bei diesen 5 verschiedenen Temperaturen finden sich in Tabelle 3d bis h, die aus diesen Messungen errechneten E- und W-Werte in Tabelle 6. Die starke Abnahme des W-Wertes mit Temperatursteigerung tritt deutlich hervor, sie beträgt für 8° etwa 50%. Auch die Messungen am Desmin 7 (Tabelle 4c bis e und Tabelle 6) zeigen dieselbe Erscheinung. Demgegenüber ist ein deutlicher Einfluß der Temperatur auf den E-Wert nicht festzustellen. Dagegen scheinen schroffe Temperaturänderungen, vermutlich infolge der mit ihnen verbundenen starken Diffusionsströmungen im Kristall, eine starke Erniedrigung des E-Wertes herbeiführen zu können. Darauf weist der Versuch am Heulandit 2 (Tabelle 3f und 6) bei 17,3° und ebenso vielleicht auch die nur durch solche Umstände ermöglichte Messung des Apophyllits zwischen trocknen Elektroden hin, über die oben ausführlich berichtet wurde.

Marburg, 31. Januar 1923.

Mineralogisches Institut der Universität.

XI. Untersuchungen über die Kristallstrukturen von Wurtzit und Rotnickelkies.

Von

G. Aminoff in Stockholm.

(Mit 6 Textfiguren.)

I. Wurtzit.

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß eine Anzahl der sog. isotypen Kristallarten insofern analoge Atomanordnungen besitzen, als sie aus innenzentrierten hexagonalen Gittern aufgebaut sind. Die binären Verbindungen *ZnO* und *AgJ* besitzen durchaus analoge Strukturen, die sich nur in bezug auf die Dimensionen unterscheiden[1]). Es liegt nahe, zu vermuten, daß auch Wurtzit eine Struktur vom *ZnO*-Typ realisiert hat. In der Tat hat schon Bragg[2]) diese Vermutung ausgesprochen. Er stützt sich dabei auf eine einzige Reflexionsmessung an einer Fläche, parallel zur Faserrichtung an natürlichem Wurtzit. Mit Rücksicht auf die Unsicherheit dieser Bestimmung schien es angebracht, eine erneute Strukturbestimmung an Wurtzit mit Hilfe der Debyeschen Methode zu versuchen.

Als Material diente Wurtzit aus Přibram. Antikathode aus *Fe* wurde angewendet. Die Spannung betrug 40 000—45 000 Volt und die Stromstärke etwa 10 Milliampere. Die an dem besten Film gemessenen Sinusquadrate sind in Tabelle 1 aufgeführt. Tabelle 2 gibt die an einer Aufnahme von Zinkblende (von Picos de Europa) gemessenen Linien wieder. Die Lage der Linien in den beiden Diagrammen zeigt offenbar sehr große Ähnlichkeiten. Schon diese Übereinstimmung macht es wahrscheinlich, daß die Wurtzitstruktur aus »innenzentrierten« hexagonalen Gittern aufgebaut ist. Wie Verf.[3]) früher gezeigt hat, ergeben nämlich Strukturen vom Zinkblende- und Zinkoxydtyp Debye-Photogramme, in denen nicht nur die Lage der Linien, sondern auch die Intensitäten derselben nahe übereinstimmen.

1) Geol. För. Förh. **44** (1922), S. 444.
2) Phil. Mag. **39** (1919), S. 647.
3) Geol. För. Förh. l. c., S. 458.

Tabelle 1.

Wurtzit. Přibram. *Fe*-Strahlung.

	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (ber.)	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (beob.)	Schwärzung
0001	0,024	—	0
$10\bar{1}0$	0,086	0,087	2
0002	0,096	0,096	3
$10\bar{1}1$	0,110	0,110	1
$10\bar{1}2$	0,182	—	0
$11\bar{2}0_{\beta}$	0,212	0,211	1
0003	0,216	—	0
$11\bar{2}0$	0,258	0,259	4
$11\bar{2}1$	0,282	—	0
$10\bar{1}3$, $11\bar{2}2_{\beta}$	0,302, 0,291	0,293	1
$20\bar{2}0$	0,344	—	0
$11\bar{2}2$	0,354	0,354	4
$20\bar{2}1$	0,368	—	0
0004	0,384	—	0
$20\bar{2}0$	0,440	—	0
$10\bar{1}4$	0,470	—	0
$11\bar{2}3$	0,474	—	0
$20\bar{2}3$	0,556	0,556 [1]	$\frac{1}{2}$—1, diffus
0005	0,600	—	0
$21\bar{3}0$	0,601	0,604	1
$21\bar{3}1$	0,625	—	0
$11\bar{2}4$	0,642	0,638	1
$10\bar{1}5$	0,686	—	0
$21\bar{3}2$	0,697	0,699	1
$20\bar{2}4$	0,728	—	0
$30\bar{3}0$	0,773	0,769	3
$30\bar{3}1$	0,797	—	0
$21\bar{3}3$	0,817	0,816	1, diffus
$11\bar{2}5$	0,858		
0006	0,864	0,864	4
$30\bar{3}2$	0,869		
$20\bar{2}5$	0,944	0,922	1

1) Ein schwacher Schatten ungefähr bei 0,521.

Tabelle 2.

Zinkblende. Picos de Europa. *Fe*-Strahlung.

	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (ber.)	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (beob.)	Schwärzung
111_β	0,0792	0,0796	2
111	0,096	0,099	4
200	0,128	0,129	1
220_β	0,211	0,215	1
220	0,257	0,260	4
311_β	0,291	0,292	1
311	0,353	0,353	4
222	0,385	0,384	1
400	0,513	0,512	2
331	0,610	0,609	3
422_β	0,634	0,635	2
333, 511_β	0,713	0,709	1
422	0,770	0,768	4
333, 511	0,867	0,863	4
531_β	0,924	0,920	2

Messungen an Wurtzitkristallen haben ergeben, daß dieses Mineral der dihexagonal-pyramidalen Klasse C_{6v} angehört. Das Elementarparallelepiped ist also hexagonal. Es können dann die Konstanten des quadratischen Ausdruckes berechnet werden:

$$(Fe_\alpha).\quad \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}08589(H^2 + I^2 + HI) + 0{,}02400\, L^2 \ldots \quad (1a)$$

$$(Fe_\beta).\quad \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}07062(H^2 + I^2 + HI) + 0{,}01973\, L^2 \ldots \quad (1b)$$

Hieraus werden das Achsenverhältnis

$$c : a = 1{,}638(4)$$

und die Kanten des Elementarparallelepipedes

$$a = 3{,}80 \text{ Å. E.}$$
$$c = 6{,}23 \text{ Å. E.}$$

berechnet.

Bei der Berechnung der Anzahl der Moleküle im Elementarbereich wurde eine Zusammensetzung angenommen, die das Mittel von drei nahe

übereinstimmenden Analysen[1]) von Wurtzit aus Přibram bildet, nämlich $S = 32{,}51\,\%$, $Zn = 63{,}26\,\%$, $Cd = 1{,}82\,\%$, $Fe = 1{,}83\,\%$. (Theor. Zusammensetzung $S = 32{,}94\,\%$, $Zn = 67{,}06\,\%$.) In Atome umgerechnet ist diese Zusammensetzung: $S = 1{,}00$, $Zn = 0{,}95$, $Cd = 0{,}02$, $Fe = 0{,}03$. Wird die Dichte 4,05 (Mittel von zwei Bestimmungen an Material von Přibram[2])) in die Rechnungen eingesetzt, so ergeben sich 1,94 oder nahezu zwei Moleküle von der soeben angegebenen Zusammensetzung im Elementarbereich. Da weiter die aus dem quadratischen Ausdruck (1) berechneten Sinusquadrate (vgl. Tab. 1) mit den auf dem Film gemessenen gut übereinstimmen, führen also die experimentellen Daten zu folgendem Resultat: Hexagonales Gitter, zwei Moleküle im Elementarparallelepiped mit dem Achsenverhältnis $a:c = 1:1{,}638$. Aus Kristallmessungen von Friedel[3]) wurde berechnet $a:c = 1:\frac{1}{2} \times 1{,}6354$, was als eine gute Übereinstimmung angesehen werden muß.

Werden die beiden Zn- bzw. S-Atome als strukturell gleichwertig angesehen, so ergeben sich mit Hilfe von Nigglis Tabellen in der dihexagonal-pyramidalen Klasse folgende Möglichkeiten zur Placierung der Atome (Origo ist in einem Atom gelegen):

$$\mathfrak{C}_{6v}^1\colon\ [[0\,0\,0]],\ [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0]];\ [[0\,0\,p]],\ [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,p]]\quad \ldots\ldots\ \alpha$$

$$\mathfrak{C}_{6v}^2\colon\ [[0\,0\,0]],\ [[0\,0\,\tfrac{1}{2}]];\ [[0\,0\,p]],\ [[0\,0\,(p-\tfrac{1}{2})]]\quad \ldots\ \beta$$

$$\mathfrak{C}_{6v}^3 = \mathfrak{C}_{6v}^2$$

$$\mathfrak{C}_{6v}^4\colon$$

a) auf hexagonalen Schraubenachsen $= \mathfrak{C}_{6v}^2$.

b) auf trigonalen Drehungsachsen, die nicht gleichzeitig hexagonale Schraubenachsen sind:

$$[[0\,0\,0]],\ [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}]];\ [[0\,0\,p]],\ [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,(p-\tfrac{1}{2})]]\quad \ldots\ldots\ \gamma$$

c) die eine Art Atome auf den hexagonalen, die andere auf den trigonalen Achsen:

$$Zn\colon\ [[0\,0\,0]],\ [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}]];\quad S\colon\ [[\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,p]],\ [[\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,(p-\tfrac{1}{2})]]\quad \ldots\ \delta'$$

$$S\colon\ [[0\,0\,0]],\ [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}]];\quad Zn\colon\ [[\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,p]],\ [[\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,(p-\tfrac{1}{2})]]\quad \ldots\ \delta''$$

Eine Diskussion der Struktur α ergibt als Resultat, daß dieselbe für keinen Wert von p den Strukturfaktor Null ergibt, auch nicht für die Indizeskombinationen (0001), (0003), (11$\bar{2}$1), (0005) und (30$\bar{3}$1), von welchen keine auf dem Film vorhanden ist. Die Struktur β kann als aus zwei Gittern der Verschiebung einer halben Identitätsperiode in der Richtung der c-Achse

1) Analysen Nr. I, II und III in Hintze, Handbuch der Mineralogie. Die kleinen Mengen von Pb, Ag und Cu sind ausgelassen.

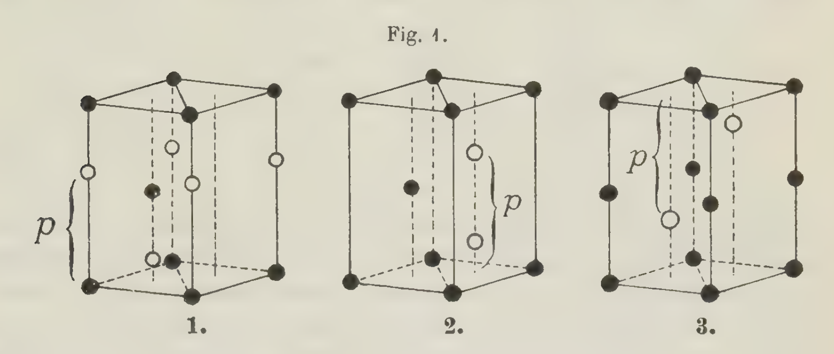
2) Breithaupt, Berg- u. Hüttenm. Ztg. **22** (1863), S. 25.

3) Compt. rendu **62** (1866), S. 1002.

bestehend angesehen werden. Das Elementarparallelepiped würde in diesem Falle ein Molekül ZnS enthalten.

Es verbleiben also nur die Strukturen γ und δ (vgl. Fig. 1) als mögliche, um die experimentellen Daten zu erklären. Diese beiden Struktur-

Fig. 1.



Mögliche Strukturen für Wurtzit und Rotnickelkies.

1. Strukturtyp γ,
2. » δ',
3. » δ'' (mit anderem Origo).

typen besitzen, wie Verf.[1] früher gezeigt hat, die Eigenschaft, daß der Strukturfaktor Null ist (für alle Werte von p) für die Indizeskombinationen, welche die Bedingung erfüllen:

$$4H + 2I + 3L = 6z + 3 \quad \ldots \ldots \quad (2)$$
$$(z = 0, 1, 2, 3 \ldots)$$

Die innerhalb des photographierten Gebietes vorhandenen Indizeskombinationen, welche diese Bedingung erfüllen, sind (0001), (0003), $(11\bar{2}1)$, $(11\bar{2}3)$, (0005) und $(30\bar{3}1)$. Diese fehlen sämtlich auch auf dem Film.

Die Strukturen γ und δ unterscheiden sich wenig voneinander in bezug auf die Intensität der Linien. (Vgl. Verf., Diese Zeitschrift **56**, 1921, S. 503 u. f.) Bei einem Versuch, durch Vergleichung von berechneten und auf dem Film beobachteten Intensitäten zugunsten eines der möglichen Strukturtypen zu entscheiden, stellt sich heraus, daß kaum irgendeiner von diesen mit der beobachteten Schwärzung gut übereinstimmt. Nach der Formel[2])

$$\text{Schwärzung} \sim (1 + \cos^2 \vartheta) \times \frac{n\,S^2}{r^2 \varDelta^2_{(hi\bar{k}l)}} \quad \ldots \quad (3)$$

1) Geol. För. Förh. **44** (1922), S. 453.

2) n = Anzahl reflektierender Ebenen, S^2 = Strukturfaktor, r = Ordnungszahl der Interferenz, $\varDelta^2_{(hi\bar{k}l)}$ = Parallelogramm der Ebene $(hi\bar{k}l)$.

werden für die auf dem Film auftretenden Linien, für welche $L = 0$ und für die also der Strukturfaktor von dem Parameter der Schwefelatome unabhängig ist, folgende relative Intensitäten berechnet:

Beobachtete Schwärzung	$hikl$	Rel. Intensität nach (3) γ	δ'	δ''
2	$10\bar{1}0$	8,89	0,27	6,06
4	$11\bar{2}0$	8,67	8,67	8,67
0	$20\bar{2}0$	1,46	0,04	0,99
1	$21\bar{3}0$	1,57	0,05	1,07
3	$30\bar{3}0$	3,03	3,03	3,03

Hierbei sind die *Zn*- und *S*-Atome als ionisiert angenommen. Für das Diffraktionsvermögen derselben sind also in der Berechnung die Werte 28 resp. 18 eingesetzt worden. Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind betreffs $(10\bar{1}0)$ und $(11\bar{2}0)$ in berechneter Schwärzung ansehnliche Verschiedenheiten vorhanden. Ja, wenn nur die Prismenflächen berücksichtigt würden, müßte wohl die als δ'' bezeichnete Alternative als die wahrscheinlichere angesehen werden. Indessen erweist es sich bei der Berechnung der Schwärzung anderer Flächen als kaum möglich, auf diesem Wege sicher zugunsten einer der möglichen Alternativen zu entscheiden und den Parameter p zu bestimmen. Mit Rücksicht auf das Material von sicheren Strukturbestimmungen, welches vorliegt, dürfte indessen der mit γ bezeichnete Vorschlag als der wahrscheinlichste anzusehen sein. Die Alternativen δ besitzen nämlich augenscheinlich die Eigenschaft, nur für $p = \frac{1}{4}$ aus sich gegenseitig tangierenden Sphären mit bestimmtem Radius für jede Atomart konstruiert werden zu können. In diesem Fall geht indessen die Symmetrie der Struktur von hexagonal-hemimorph in hexagonal-holoedrisch über, was mit den morphologischen Beobachtungen an Wurtzitkristallen nicht vereinbar ist. Die Alternative γ führt dagegen zu einer mit der *ZnO*-Struktur völlig analogen Atomanordnung, wo jedes Schwefelatom tetraedrisch von vier Zinkatomen umgeben ist. Der Parameter ist in solchem Falle $\sim \frac{1}{8}$, und die Symmetrie ist hexagonal-hemimorph. In diesem Falle werden auch die Abstände zwischen den Atomen dieselben wie in der Zinkblendestruktur. Werden nämlich die Kanten in einem hexagonalen Parallelepiped, zwei Moleküle *ZnS* enthaltend, berechnet, wobei das oben berechnete Achsenverhältnis $c : a = 1{,}638$ und das von Mourlot[1]) für reines hexagonales *ZnS* bestimmte spez. Gew. 3,98 in die Rechnung eingeführt werden, so ergibt sich $c = 6{,}31$ Å. E., $a = 3{,}85(5)$ Å. E. Wird ferner angenommen, daß die *S*-Atome $[[\frac{2}{3}\frac{1}{3}p]]$ in demselben Abstand von den *Zn*-Atomen in $(000\bar{1})$ wie von den *Zn*-Atomen

1) Ann. chim. phys. **17** (1899), S. 534.

$[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}]]$ liegen, so wird der Abstand zwischen zwei naheliegenden Atomen verschiedener Art berechnet zu

$$Zn—S = 2{,}36 \text{ Å. E.}$$

Aus Zinkblende $Zn—S = 2{,}34$ Å. E.

Dieser Abstand stimmt auch vollkommen überein mit der Summe der »Atomradien«, die aus anderen Strukturen für die *Zn*- und *S*-Atome berechnet sind. Aus der von Hull[1]) bestimmten Zinkstruktur wird nämlich der kleinste Abstand zwischen zwei *Zn*-Atomen (= der Kante *a*) zu $2 \times 1{,}33(5)$ Å. E. berechnet. Für den Radius des *S*-Atoms gibt Bragg[2]) 1,01(5) Å. E. an. Die Summe der beiden Radien ist also 2,35 Å. E.

Werden aus (3) die für diese Struktur (γ mit $p = \frac{1}{8}$) geltenden Intensitäten für die innerhalb des photographierten Gebietes liegenden Linien berechnet, so ergibt sich indessen in ein paar Fällen mangelnde Übereinstimmung. $(10\bar{1}0)$ zeigt eine im Verhältnis zu der berechneten zu niedrige Intensität. Das gleiche gilt für $(10\bar{1}3)$ und $(20\bar{2}3)$ und in weniger hervortretendem Grade auch für $(10\bar{1}2)$ und $(21\bar{3}1)$. Bemerkenswert ist, daß auch die vom Verf. gemessenen Jodsilberfilme[3]) eine ähnliche Anomalie zeigten. Speziell hätten $(10\bar{1}3)$ und $(20\bar{2}3)$ eine größere Intensität besitzen müssen. $(10\bar{1}0)$ fällt hier so nahe (0002), daß es schwierig ist zu entscheiden, ob die Intensität der Linie mit der berechneten übereinstimmt. Ähnliche Anomalien scheinen auch früher bei hexagonalen Gittern beobachtet worden zu sein. Teilweise dieselben Linien betreffende Abweichungen kommen nämlich auf einem von Hull[4]) gemessenen Film von hexagonalem Kobalt vor. Für die nahe beieinander liegenden Linien (0002) und $(10\bar{1}2)$ werden folgende Intensitäten berechnet und beobachtet:

	(0002)	$(10\bar{1}2)$
$\frac{n\|S\|^2}{r^2\Delta^2}$	0,90	0,71
Schwärzung	25	2

Für die Linien $(11\bar{2}0)$ und $(10\bar{1}3)$ sind die entsprechenden Ziffern:

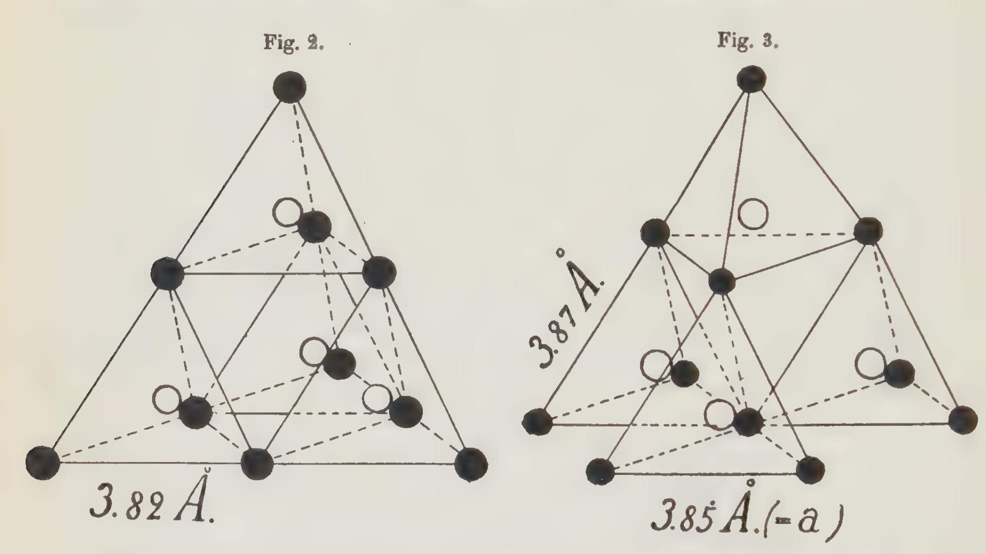
	$(11\bar{2}0)$	$(10\bar{1}3)$
$\frac{n\|S\|^2}{r^2\Delta^2}$	1,00	1,28
Schwärzung	20	5

Die für $(10\bar{1}2)$ und besonders $(10\bar{1}3)$ beobachteten Schwärzungen sind augenscheinlich viel zu niedrig.

1) Physical Review **17** (1921), S. 571.
2) Phil. Mag. **40** (1920), S. 169. Berechnet aus *Fe* und FeS_2.
3) Geol. För. Förh. **44** (1922), S. 444.
4) Phys. Review l. c., S. 577.

Bei *Co* scheint dagegen $(10\bar{1}0)$ eher zu stark als zu schwach zu sein. Bei Ruthenium (Hull l. c. S. 586) ist das Verhältnis zwischen den Schwärzungen für $(10\bar{1}0)$ und (0002) unrichtig, indem (0002) eine viel zu geringe Intensität im Verhältnis zu $(10\bar{1}0)$ hat. Ob diese Anomalien für innenzentrierte hexagonale Gitter charakteristisch sind oder nicht, mag einstweilen dahingestellt bleiben. Es ist jedoch klar, daß es bei einer Entscheidung zugunsten des einen von zwei nahe verwandten Strukturvorschlägen von diesem Typ am richtigsten sein dürfte, nur mit Vorsicht auf einem Vergleich zwischen beobachteter und in gewöhnlicher Weise berechneter Schwärzung zu bauen. Nach Hulls Tabellen zu urteilen, scheint indessen für Zink und Cadmium die Übereinstimmung zwischen $n|S|^2$ und beobachteter Schwärzung im großen ganzen befriedigend zu sein. Das gleiche war der Fall mit den vom Verf. untersuchten Photogrammen ZnO[1]).

Fig. 2. Fig. 3.



Trotz der nun angeführten Abweichungen in der Schwärzung von der berechneten Intensität[2]) scheint dem Verf. doch die Struktur γ mit $p = \frac{1}{8}$ für die hexagonale Modifikation von ZnS in hohem Grade wahrscheinlich zu sein. Hierbei ist dann weniger Gewicht gelegt auf eine für alle Linien mit der berech-

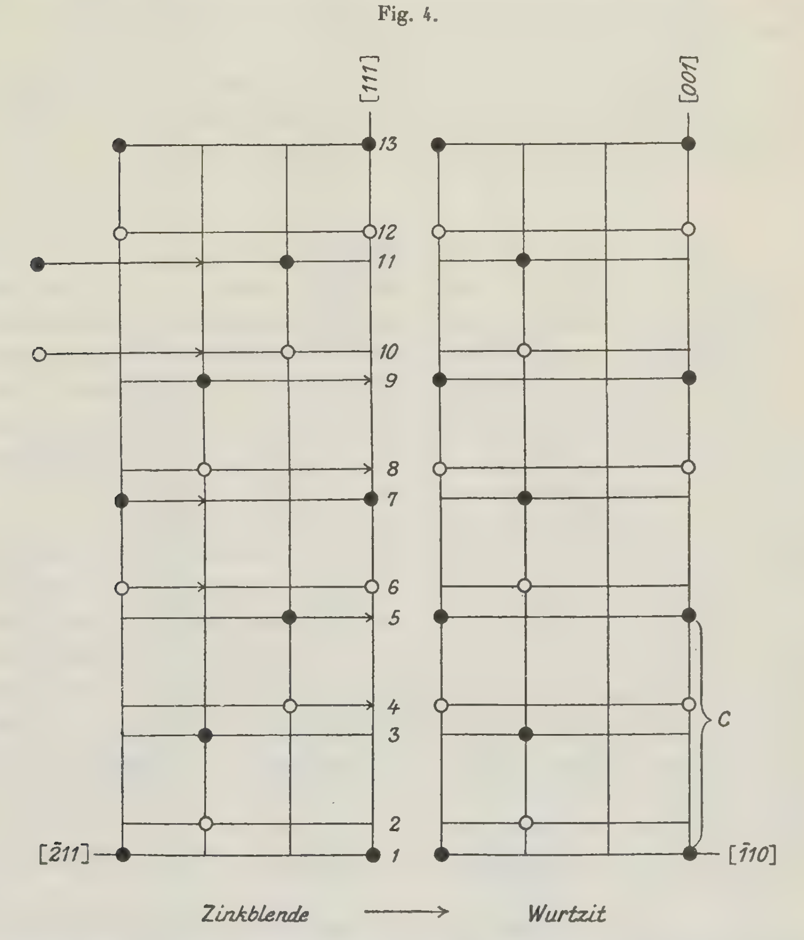
1) Diese Zeitschr. 57 (1922), S. 204.

2) Eine Möglichkeit wäre, diese Abweichungen so zu deuten, daß die untersuchten Proben etwas von einer Struktur vom Zinkblendetyp enthalten. Bei dieser fallen die stärksten Linien, nämlich (111), (220) und (311), mit bzw. (0002), $(11\bar{2}0)$ und $(11\bar{2}2)$ der hexagonalen Struktur zusammen. Diese werden dadurch verstärkt, während dies mit $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}2)$ und $(10\bar{1}3)$, welchen keine Linien im Zinkblendediagramm entsprechen, nicht der Fall ist. Der Erklärungsversuch stößt jedoch auf Schwierigkeiten bei der Anwendung auf *AgJ*, wo das Material zu den Debye-Photogrammen von einheitlichen hexagonalen Kristallen genommen wurde.

neten übereinstimmende Intensität als auf die Umstände, daß die Struktur »close packed« ist, daß die Abstände zwischen den *Zn*- und *S*-Atomen ganz dieselben wie in Zinkblende sind und daß diese Abstände mit den für diese Atome aus anderen Strukturen berechneten »Radien« vollkommen übereinstimmen.

Die Struktur γ mit $p = \frac{1}{8}$ ist eine ausgeprägt »tetraedrische« Struktur. Sie zeigt große Übereinstimmungen mit der Zinkblendestruktur, die in Fig. 2

Fig. 4.



abgebildet ist. Jedes Tetraeder ist an den Ecken mit *Zn*-Atomen besetzt. Auf einem Viertel der Höhe in jedem Tetraeder ist ein S-Atom gelegen. In Fig. 3 ist die Wurtzitstruktur abgebildet. Die Tetraeder, deren Dimensionen praktisch genommen dieselben wie in der Zinkblendestruktur sind, besitzen hier eine andere Lage im Verhältnis zueinander als in Zinkblende.

In Fig. 4 sind die Translationen, mit deren Hilfe die Zinkblendestruktur in Wurtzitstruktur übergeführt werden kann, abgebildet. Die Papierebene

fällt, was die Zinkblende anbelangt, mit einer Rhombendodekaederfläche, für Wurtzit mit einem Prisma zweiter Ordnung zusammen. Die Zinkblendestruktur wird in Wurtzit übergeführt, wenn die Atomebenen 1 bis 3 ihre Lage beibehalten, die Ebenen 4, 5, 6 und 7 translatiert werden $\parallel [\bar{2}11]$ die Strecke $\frac{a}{\sqrt{6}}$ (a = der Kante des Kubus), die Ebenen 8, 9, 10 und 11 die Strecke $\frac{2a}{\sqrt{6}}$ in gleicher Richtung[1]), während die Ebenen 12 und 13 ihre Lage beibehalten. Ob die Atomverschiebungen, die bei der Verwandlung der Zinkblende in Wurtzit bei 1080° vor sich gehen, diesen Translationen entsprechen, muß natürlich dahingestellt bleiben.

II. Rotnickelkies.

In Rinnes Tabelle über isotype Mineralien vom *Mg*-Typ findet sich auch das Mineral Rotnickelkies. Betreffs der geometrischen Kristallographie dieses Minerals liegen recht spärliche und zum Teil einander widersprechende Angaben vor. Breithaupt hielt dasselbe für hexagonal und berechnete das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0{,}8194$. Dieselbe Aufstellung, Achsenverhältnis und Symmetrie gibt Goldschmidt in Index und Winkeltabellen an. Groth (Tabell. Übers. 1889 u. 1898) berechnet das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0{,}9464$, während in Groth-Mieleitner $a : c = 1 : 0{,}8194$ angegeben ist. Dürrfeld[2]) beschreibt Kristalle von Reichelsdorf, für welche er das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0{,}9508$ berechnet, was mit dem von Groth früher angenommenen $1 : 0{,}9464$ in guter Übereinstimmung steht. Die Ausbildung der von Dürrfeld untersuchten Kristalle deutete auf ditrigonal-pyramidale Symmetrie (C_{3v}). Schließlich hat Sachs[3]) Messungen an Kristallen von Mansfeld gemacht. Der Berechnung legt er das Breithauptsche Achsenverhältnis 0,8194 zugrunde. Er bemerkt, daß die Formen $\{0001\}$, $\{30\bar{3}5\}$, $\{90\bar{9}5\}$, $\{40\bar{4}1\}$, $\{23.0.\bar{23}.10\}$, $\{16.0.\bar{16}.5\}$ und $\{30\bar{3}1\}$ hemimorph ausgebildet sind.

Das vom Verf. röntgenographisch untersuchte Material stammt von Eisleben.

In Tab. 3 sind die Messungen von dem besten Debye-Film wiedergegeben. Es wurde *Fe*-Strahlung angewendet. Spannung 40 000—50 000 Volt, Stromstärke 10—15 Milliampere.

---

1) Oder $\frac{a}{\sqrt{6}}$ in entgegengesetzter Richtung.

2) Zeitschr. f. Krist. **49** (1911), S. 477.

3) Sitz.-Ber. Ak. d. Wiss. Berlin 1902, S. 856.

Tabelle 3.

Rotnickelkies. Eisleben. *Fe*-Strahlung.

	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (ber.)	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (beob.)	Schwärzung
0001	0,0357	—	0
$10\bar{1}0$	0,0975	0,0970	1
$10\bar{1}1_\beta$	0,108	0,110	2
$10\bar{1}1$	0,133	0,134	4
0002	0,143	—	0
$10\bar{1}2_\beta$	0,198	0,202	2
$10\bar{1}2$	0,240	0,244	4
$11\bar{2}0$	0,292	0,288	4
0003	0,322	—	0
$11\bar{2}1$	0,328	—	0
$20\bar{2}1_\beta$	0,350	0,343	2, diffus
$20\bar{2}0$	0,390	—	0
$10\bar{1}3$	0,419	0,427	3
$20\bar{2}1$	0,426		
$11\bar{2}2$	0,435	—	0
$20\bar{2}2$	0,533	0,531	3
0004	0,572	—	0
$20\bar{2}3_\beta$	0,585	0,593	2
$21\bar{3}1_\beta$	0,590		
$11\bar{2}3$	0,614	—	0
$10\bar{1}4$	0,669	0,675	1
$21\bar{3}2_\beta$	0,679		
$21\bar{3}0$	0,682	—	0
$20\bar{2}3$	0,712	0,712	3
$21\bar{3}1$	0,718		
$21\bar{3}2$	0,825	0,820	4
$11\bar{2}4$	0,864	0,861	2
$30\bar{3}0$	0,877	0,882	4

Es zeigt sich, daß die beobachteten Sinusquadrate gut übereinstimmen mit einer hexagonalen quadratischen Form von dem Aussehen:

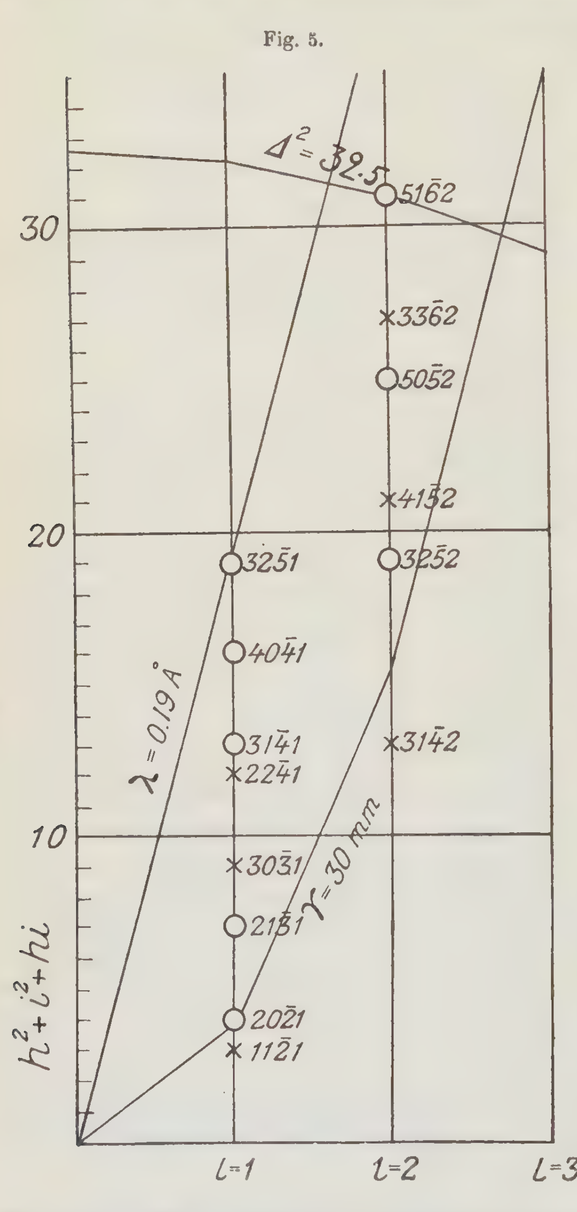
$$(Fe_\alpha) \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}09750(H^2 + I^2 + HI) + 0{,}03575\ L^2 \quad . \quad . \ (4a)$$

$$(Fe_\beta) \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}08016(H^2 + I^2 + HI) + 0{,}02939\ L^2 \quad . \quad . \ (4b)$$

Die nach dieser Form berechneten Sinusquadrate sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Kanten des Elementarparallelepipeds werden nun berechnet zu

$$a = 3{,}57 \text{ Å. E.}$$
$$c = 5{,}10 \text{ Å. E.}$$

Fig. 5.



Hieraus wird das Achsenverhältnis

$$c : a = 1{,}430 : 1$$

berechnet.

Diese Dimensionen entsprechen zwei Molekülen *NiAs* im hexagonalen Elementarparallelepiped. Für Rotnickelkies wird nämlich das spez. Gew. als zwischen 7,3 und 7,7 variierend angegeben. Eine Bestimmung 7,72 [1]) ist auch angegeben. Wird die Dichte 7,7 in die Rechnungen eingesetzt, so werden aus den oben angegebenen Dimensionen 1,95 Moleküle im Elementarbereich berechnet.

Um die hexagonale Symmetrie zu kontrollieren, wurde von einem pyramidal ausgebildeten Kristall von Eisleben eine Laue - Photographie hergestellt. Lichtquelle war eine Lilienfeldröhre mit *Pt*-Antikathode. Die kleinste photographisch wirksame Wellenlänge wurde auf $\sim 0{,}19$ Å. E. eingeschätzt. Eine Diskussion des Indizesfeldes (Fig. 5) zeigt, daß das Achsenverhältnis von dem Typ $a : c = 1 : 1{,}4$ sein muß. Die innerhalb eines Radius

1) Damour bei Des Cloizeaux, Mineralogie (1893, 2, S. 351).

von 30 mm auf der Platte auftretenden Indizeskombinationen sind (Abstand Kristallplatte = 45 mm):

$$(20\bar{2}1),\ (21\bar{3}1),\ (31\bar{4}1),\ (40\bar{4}1),\ (32\bar{5}1),\ (32\bar{5}2),\ (50\bar{5}2),\ (51\bar{6}2).$$

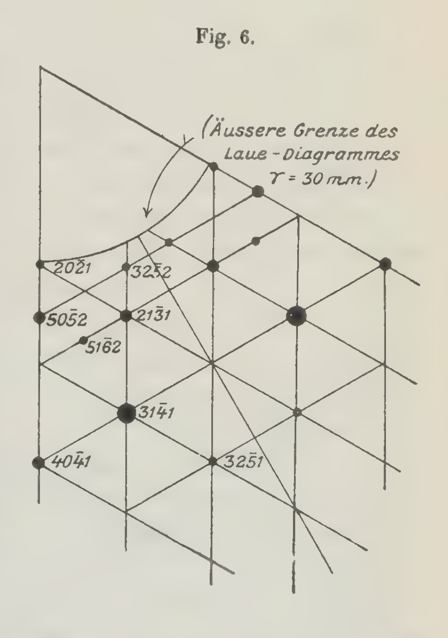
Innerhalb des Indizesfeldes fehlen die Indizeskombinationen:

$$(30\bar{3}1),\ (22\bar{4}1),\ (41\bar{5}2) \text{ und } (33\bar{6}2).$$

Das Laue-Diagramm (Fig. 6) zeigt volle hexagonale Symmetrie. Die Symmetrie des Minerals kann also dihexagonal-bipyramidal (D_{6h}), dihexagonal-pyramidal (C_{6v}), hexagonal-trapezoedrisch (D_6) oder ditrigonal-bipyramidal (D_{3h}) sein. Die von Dürrfeld (l. c.) beobachtete rhomboedrische Ausbildung der Kristalle muß also anscheinend zufälliger Art gewesen sein.

Da die Symmetrieklassen D_6 und D_{3h} niemals für dieses Mineral in Frage gestellt worden sind, verbleiben nur die Klassen D_{6h} und C_{6v} zu diskutieren. Die von Groth ebenso wie von Dürrfeld vorgeschlagene ditrigonal-pyramidale Klasse (C_{3v}) steht nicht in Übereinstimmuug mit dem Laue-Diagramm und muß daher abgewiesen werden. Hier verdient jedoch in Erinnerung gebracht zu werden, daß auffallenderweise dieselbe Symmetrie von Spencer[1]) auf Grund von Messungen an rhomboedrisch ausgebildeten Kristallen für Jodsilber vorgeschlagen worden ist. Verf.[2]) hat indessen auch in bezug auf diese Kristallart gezeigt, daß das Laue-Diagramm nicht mit dieser Symmetrie C_{3v} in Übereinstimmung steht.

Fig. 6.



Werden die beiden *Ni*- bzw. *As*-Atome als strukturell gleichwertig angenommen, so ergeben sich mit Hilfe von Nigglis Tabellen folgende Möglichkeiten in D_{6h} (Origo ist in ein Atom verlegt):

$$\mathfrak{D}_{6h}^1\text{:}\quad [[0\,0\,0]],\ \ [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0]];\quad [[\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,p]],\ \ [[\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}(1-p)]] \quad \text{und}$$
$$[[0\,0\,0]],\ \ [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}]];\quad [[0\,0\,\tfrac{1}{2}]],\ \ [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0]],$$
$$\mathfrak{D}_{6h}^2\text{:}\quad [[0\,0\,0]],\ \ [[0\,0\,\tfrac{1}{2}]];\quad [[0\,0\,\tfrac{1}{4}]],\ \ [[0\,0\,\tfrac{3}{4}]],$$
$$\mathfrak{D}_{6h}^3 = \mathfrak{D}_{6h}^2.$$

---

1) Diese Zeitschr. **35** (1902), S. 452.

2) Geol. För. Förh. l. c.

$\mathfrak{D}_{6h}^4$ 1. $= \mathfrak{D}_{6h}^2$

2. $[[0\,0\,0]]$, $[[0\,0\,\frac{1}{2}]]$; $[[\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0]]$,

3. $[[0\,0\,0]]$, $[[\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}]]$; $[[0\,0\,\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0]]$,

4. $[[0\,0\,0]]$, $[[0\,0\,\frac{1}{2}]]$; $[[\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{4}]]$, $[[\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{3}{4}]]$.

Die Möglichkeiten, die C_{6v} abgibt, sind bei der Diskussion der Struktur des Wurtzits angegeben. Wenn man die Strukturen ausschließt, die in zwei Teilstrukturen mit halber Identitätsperiode in der Richtung der c-Achse zerfallen, verbleiben folgende Möglichkeiten:

$$[[0\,0\,0]],\quad [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0]];\quad [[0\,0\,p]],\quad [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,p]] \quad \ldots\ldots \quad \alpha$$

(Für $p = \frac{1}{2}$ geht die Symmetrie von C_{6v} zu D_{6h} über.)

$$[[0\,0\,0]],\quad [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0]];\quad [[\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,p]],\quad [[\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,(1-p)]] \quad \ldots\ldots \quad \beta$$

$$[[0\,0\,0]],\quad [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}]];\quad [[0\,0\,p]],\quad [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,(p-\tfrac{1}{2})]] \quad \ldots\ldots \quad \gamma$$

(Für $p = \frac{1}{2}$ geht die Symmetrie von C_{6v} zu D_{6h} über.)

$$Ni:\ [[0\,0\,0]],\quad [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}]];\quad As:\ [[\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,p]],\quad [[\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,(p-\tfrac{1}{2})]] \quad \ldots \quad \delta'$$

$$As:\ [[0\,0\,0]],\quad [[\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}]];\quad Ni:\ [[\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,p]],\quad [[\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,(p-\tfrac{1}{2})]] \quad \ldots \quad \delta''$$

(Für $p = 0$ und $p = \frac{1}{4}$ geht die Symmetrie von C_{6v} zu D_{6h} über.)

Bei der Diskussion dieser Strukturen ist in erster Linie zu beachten, daß sowohl im Laue-Diagramm als auch auf dem Debye-Film alle Indizeskombinationen fehlen, die die Bedingung erfüllen

$$4H + 2I + 3L = 6z + 3 \quad \ldots\ldots \quad (2)$$
$$(z = 0,\ 1,\ 2,\ 3 \ldots)$$

Hierdurch ist es klar, daß die Alternative β nicht imstande ist, die experimentellen Daten zu erklären. Die Alternative α gibt $|S|^2 = 0$ für die Indizeskombinationen, welche die Bedingung (2) erfüllen, nur wenn $p = \frac{1}{2}$ ist und außerdem angenommen wird, daß die As- und die Ni-Atome gleich starke beugende Fähigkeit besitzen. In solchem Fall muß indessen die Struktur röntgenographisch als aus zwei Teilstrukturen bestehend mit einer Verschiebung in halbe Röntgenperiode der c-Achse aufgefaßt werden. Als möglich, die experimentellen Daten zu erklären, verbleiben also nur die Alternativen γ und δ. Diese besitzen, wie zuvor gezeigt, die Eigenschaft, daß für alle Werte für p der Strukturfaktor Null wird für die Indizeskombinationen, welche die Bedingung (2) erfüllen. Für die Reflexe, bei denen die Intensität von dem beweglichen Parameter unabhängig ist, werden nach der Formel (3) nachstehende relative Intensitäten berechnet:

Beobachtete Schwärzung	$hikl$	Rel. Intensität nach (3) γ	δ'	δ''
1	$(10\bar{1}0)$	6,14	3,64	0,32
4	$(11\bar{2}0)$	5,85	5,85	5,85
0	$(20\bar{2}0)$	0,98	0,58	0,05
0	$(21\bar{3}0)$	1,62	0,96	0,08
4	$(30\bar{3}0)$	2,61	2,61	2,61

(Bei der Berechnung der Strukturfaktoren sind die *As*- und *Ni*-Atome als ionisiert angenommen.) Obschon die Alternative, die mit δ'' bezeichnet ist, mit der beobachteten Schwärzung am besten übereinzustimmen scheint, nimmt doch Verf. auch in diesem Falle Abstand davon, auf einem Vergleich zwischen berechneter und beobachteter Schwärzung eine Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen der möglichen Strukturen zu basieren. Ebenso wie in bezug auf den Wurtzit gilt auch hier, daß die Strukturen δ in Anordnungen von sich gegenseitig tangierenden Sphären mit einem bestimmten Radius für jede Atomart resultieren nur für $p = \frac{1}{4}$, wobei die Symmetrie holoedrisch wird. Da indessen die Angaben über die Hemimorphie des Rotnickelkieses nicht völlig sicher gegründet scheinen, dürfte vorläufig auch diese Möglichkeit in Betracht zu ziehen sein.

Eine Untersuchung des Raumes, der den Atomen im Elementarparallelepiped zu Gebote steht, scheint zugunsten der Strukturen δ zu sprechen. Nimmt man an, daß jedes Atom der einen Art von in demselben Abstand gelegenen Atomen der anderen Art umgeben ist, so wird, wie oben in bezug auf den Wurtzit, der Abstand zwischen einem *Ni*- und einem *As*-Atom in der Struktur γ (= dem Abstand zwischen $[[\frac{2}{3}\frac{1}{3}p]]$ und den Atomen in $(000\bar{1})$, bzw. $[[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}]]$) auf 2,11 Å. E. berechnet. Der Radius des *Ni*-Atoms wird aus dem met. *Ni* auf 1,25 Å. E. berechnet. Für den Radius des *As*-Atoms gibt Bragg 1,26 Å. E.[1]) an. Die Summe, oder 2,51 Å. E., läßt sich mit den oben berechneten Werten gar nicht vereinigen. Aus den Strukturen δ wird dagegen, wenn $p = \frac{1}{4}$ angenommen wird, der Abstand *Ni*—*As* = 2,42 Å. E. berechnet, was recht gut mit der Summe der Braggschen Radien übereinstimmt. Es ist zu beachten, daß die untersuchte Probe natürlich kein völlig reines *NiAs* ist, weshalb ein Fehler von ein paar Einheiten in der zweiten Dezimalstelle denkbar ist. Das Nichtvorhandensein eines Reflexes von (0002) spricht gleichfalls zugunsten einer Struktur mit beugenden Centra auf $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ der c-Achse. Bei dieser Annahme läßt sich auch das Fehlen der Indizeskombinationen $(33\bar{6}2)$ und $(41\bar{5}2)$ bei Gegenwart von $(51\bar{6}2)$ und $(50\bar{5}2)$ im Indizesfeld des Laue-Diagramms erklären. Es berechnen sich nämlich die untenstehenden Strukturfaktoren für die genannten Indizeskombinationen.

	δ'	δ'' $(p = \frac{3}{4})$
$51\bar{6}2$	9409	7396
$33\bar{6}2$	484	484
$50\bar{5}2$	9409	7396
$41\bar{5}2$	484	484

1) Die Struktur von *CoAsS* ist von Mechling angegeben (Sächs. Akad. Wiss. Math.-phys. Klasse, Nr. III (1921)). Werden die *Co*- bzw. *S*-Atome als Kugeln angesehen und den aus met. *Co*, bzw. aus *Fe* und FeS_2 berechneten Radien zugeschrieben, so wird diese Struktur mit $r_{As} = 1{,}26$ Å. E. sehr nahe »close packed«, indem die *S*- und *As*-Atome von je drei *Co*-Atomen tangiert werden und einander außerdem berühren.

Anmerkung. Der Strukturtyp δ kann durch Verlegung des Origo folgendermaßen geschrieben werden: A: $[[0\,0\,0]]$, $[[0\,0\,\frac{1}{2}]]$; B: $[[\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,p]]$, $[[\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,(p+\frac{1}{2})]]$. Hull[1]) gibt diese Struktur für Graphit an. Es ist indessen zu beachten, daß diese Struktur aus zwei verschiedenen Atomarten aufgebaut ist, indem die beiden Lagen A und B nicht strukturell gleichwertig sind. Die Graphitstruktur würde in solchem Falle zwei Arten von Kohlenstoffatomen enthalten. Ein solches Verhältnis ist noch nicht mit Sicherheit bei irgendeinem Grundstoff konstatiert. Es wird freilich für die Struktur des weißen Zinnes angegeben, aber die Bestimmung dieser Struktur dürfte gerade mit Rücksicht auf diese wichtige Frage einer Kontrolle benötigen.

Die Feststellung des Achsenverhältnisses 1,430[2]) besitzt ein gewisses Interesse. Dürrfeld (l. c.) teilt nämlich mit, daß, wenn die Pyramide, die an dem von ihm untersuchten Material am besten ausgebildet war, als Grundpyramide (erster Ordnung) genommen wird, das Achsenverhältnis $a:c = 1:1{,}4262$ berechnet wird. Die übrigen Pyramiden erhalten dann die einfachen Symbole $\{10\bar{1}2\}$ und $\{30\bar{3}1\}$. In dem Achsenverhältnis 0,9508 (0,9462 Groth) erhalten diese Formen die bedeutend komplizierteren Symbole $\{30\bar{3}2\}$, $\{30\bar{3}1\}$ und $\{90\bar{9}2\}$.

Das Achsenverhältnis $a:c = 1:1{,}430$ ist ein quasi-kubisches Achsenverhältnis. Wird eine einfach kubische Struktur als hexagonal angesehen mit den Atomlagen $[[0\,0\,0]]$, $[[\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{3}]]$ und $[[\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{2}{3}]]$, so ist das Achsenverhältnis in dem hexagonalen Elementarparallelepiped $c:a = \sqrt{3}:\sqrt{2} = 1{,}2245:1$. Wird als a-Achse die Höhe in dem Dreieck gewählt, das a als Seite hat (Transformation von G_1 in G_2), so wird das Verhältnis zwischen der c- und der neuen a-Achse $\sqrt{3}:\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} = 1{,}4142$. Einfach zusammengesetzte Stoffe mit hexagonalem Gittertyp scheinen immer quasi-kubische Achsenverhältnisse verschiedener Art zu besitzen. Bisher röntgenographisch festgestellte sind $a:c \sim 1:1{,}886$ (Cd, Zn, Hg), $a:c \sim 1:1{,}633$ (Mg, ZnO, AgJ u. a. m.) und $a:c \sim 1:1{,}414$ ($NiAs$, $Mn(OH)_2$)[3]).

III. Resultate.

Wurtzit besitzt eine aus hexagonalen Gittern aufgebaute Struktur. Das Achsenverhältnis $a:c = 1:1{,}638$. Zwei Moleküle im Elementarparallelepiped. Folgende Strukturen stimmen mit den experimentellen Daten überein, nämlich

---

1) Phys. Review **10** (1917), S. 692.

2) Dieses Achsenverhältnis ist aus der Pyramide $\{10\bar{1}1\}$ berechnet und wird also in der Goldschmidtschen Schreibweise bezeichnet:

$$c_{10} = 1{,}430\ (G_1).$$

3) Vgl. auch J. Beckenkamp, Verh. der Phys.-Med. Ges. Würzburg, 1922, S. 1—7.

1. Zn: $[[0\,0\,0]]$, $[[\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}]]$; S: $[[0\,0\,p]]$, $[[\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,(p-\frac{1}{2})]]$.
2. Zn (bzw. S): $[[0\,0\,0]]$, $[[\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}]]$,
   S (bzw. Zn): $[[\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,p]]$, $[[\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,(p-\frac{1}{2})]]$.

Die erstere mit $p \sim \frac{1}{8}$ scheint wesentlich wahrscheinlicher. Die (scheinbaren) Rauminhalte der Atome stimmen in diesem Strukturvorschlag vollkommen mit denjenigen überein, die aus anderen Strukturen berechnet werden.

Rotnickelkies gibt Röntgenogramme mit völlig hexagonaler Symmetrie. Die Linien der Debye-Photogramme stimmen mit einer hexagonalen quadratischen Form überein. Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1{,}430$. Zwei Moleküle im Elementarparallelepiped. Die Strukturtypen, die oben aufgeschrieben sind, stimmen mit den experimentellen Daten überein. Die letztgenannte Struktur mit $p \sim \frac{3}{4}$ stimmt mit den Atomradien überein, die aus anderen Strukturen für Ni und As berechnet sind. Daraus lassen sich auch die Lücken des Indizesfeldes erklären.

Stockholms Högskolas Mineralogiska Institut. Dezember 1922.

XII. Ein einfacher Ausdruck für das Verhältnis der Netzdichten der Bravaisschen Raumgitter.

Von

L. Weber in Zürich.

Sind die mit $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ symbolisierten kristallographischen Achsen primitive Translationen eines Bravaisschen Raumgitters, so bezeichnet

$$\mathfrak{F} = h[\mathfrak{b}\mathfrak{c}] + k[\mathfrak{c}\mathfrak{a}] + l[\mathfrak{a}\mathfrak{b}]$$

einen Vektor, welcher auf den zu (hkl) parallelen Netzebenen senkrecht steht, nach außen, d. h. nach der dem Ursprung abgekehrten Seite der Netzebene gerichtet ist und eine Länge hat, deren Maßzahl L der Maschenweite dieser Netzebene gleichkommt. Dabei ist durch die eckigen Klammern die vektorielle Multiplikation angedeutet. Indem wir $\mathfrak{F}$ skalar mit $\mathfrak{c}$ multiplizieren, kommt

$$\mathfrak{F}\mathfrak{c} = |\mathfrak{F}| \cdot c \cos\varrho = Lc\cos\varrho = l\mathfrak{c}[\mathfrak{a}\mathfrak{b}]. \qquad 1)$$

ϱ ist der Winkel zwischen der Flächennormale von (hkl) und der c-Achse, also einer jener Positionswinkel, die in den Goldschmidtschen »Winkeltabellen« angegeben sind. Durch den Index 0 wurde das für die »Einheitsfläche« $(l = 1)$ charakteristische Wertpaar L, ϱ ausgezeichnet. Dann ist

$$L_0 c \cos\varrho_0 = \mathfrak{c}[\mathfrak{a}\mathfrak{b}], \qquad 2)$$

und die Division von 1) und 2) ergibt nach einfacher Umstellung

$$\frac{L}{L_0} = \frac{l\cos\varrho_0}{\cos\varrho}. \qquad \text{I)}$$

Diese Formel[1]) ist identisch mit dem Ausdruck, den P. Niggli in dieser Festschrift auf Seite 513 für das Zonenstück (111):(001) des rhombischen

---

1) W. J. Sokolow und D. N. Artemiew haben in ihrer Arbeit: »Direkte tabellarische Ablesung der Netzdichtigkeiten der Kristallflächen« (Diese Zeitschr. 48, 377 ff.) einen mit dieser Formel prinzipiell gleichwertigen Ausdruck gefunden. Leider wurde ich darauf erst aufmerksam, als diese kleine Mitteilung schon gesetzt war. Indessen —

Schwefels angegeben hat. Sie gilt aber, wie die Ableitung zeigt, ganz allgemein, mit Ausnahme der Zone [001], für die zugleich mit l auch $\cos\varrho$ verschwindet, so daß $L : L_0$ unbestimmt wird. Mit Hilfe des Winkels φ, also des zweiten Positionswinkels der Goldschmidtschen Tabellen, kann indessen für diese Zone eine ähnliche Formel hergeleitet werden. Da nämlich für $l = 0$

$$\mathfrak{F}' = h[\mathfrak{b}\mathfrak{c}] + k[\mathfrak{c}\mathfrak{a}],$$

so ergibt das skalare Produkt von $\mathfrak{F}'$ mit $\mathfrak{b}$

$$\mathfrak{F}'\mathfrak{b} = k.\mathfrak{b}[\mathfrak{c}\mathfrak{a}],$$

und die Substitution der für (110) geltenden Werte L_0', φ_0 führt auf

$$\frac{L'}{L_0'} = \frac{k\cos\varphi_0}{\cos\varphi}. \tag{II}$$

Für {100} versagt die Formel abermals, doch ist das in den wirteligen Systemen belanglos, weil wegen des prismatischen Charakters der entsprechenden Formen immer Flächen vorhanden sind, deren Positionswinkel die Berechnung ermöglichen. Aus diesem Grund wird II) im kubischen System überhaupt zwecklos; I) reicht zur Berechnung aller Maschenweiten eines einfachen[1]) kubischen Gitters vollkommen aus.

Die aus I) und II) berechneten Größen sind, vom kubischen System abgesehen, nur insofern miteinander vergleichbar, als L_0' im nämlichen Maßsystem ausgedrückt wird wie L_0. Dies ist natürlich äußerst einfach. Für die drei Hauptpinakoide hat man bekanntlich die Gleichungen

$$L_{100} = bc\sin\alpha, \quad L_{010} = ca\sin\beta, \quad L_{001} = ab\sin\gamma.$$

Hierauf sind die aus I) und II) errechneten Werte zu beziehen, und das Problem ist restlos erledigt[2]).

An den Formeln I) und II) ist zweierlei bemerkenswert: 1. das Auftreten eines einzigen Index und 2. das Herausfallen aller für das System

während Sokolow und Artemiew wegen der zugrunde gelegten gnomostereographischen Projektion das Quadrat der Netzdichte erhalten, habe ich die einfache Netzdichte im Auge gehabt und gezeigt, wie sie aus der stereographischen Projektion sozusagen direkt abgelesen werden kann (S. 223, Anm. 1). Auch war es meine Absicht, die Goldschmidtschen Positionswinkel in die Formeln einzuführen. Die Unbestimmtheitsfälle von I) konnte ich deshalb nicht wie Sokolow und Artemiew dadurch allgemein erledigen, daß ich die Netzdichte von $\{hk0\}$ aus derjenigen von $\{hk1\}$ herleitete (vgl. hierfür unten Nr. 2).

1) Die Beschränkung auf das einfache Gitter tut der allgemeinen Verwertbarkeit der Formeln keinen Eintrag. Man weiß ja, in welchem Verhältnis die Maschenweiten der einzelnen Flächen eines zusammengesetzten Gitters gegenüber denjenigen eines einfachen Gitters verkleinert werden.

2) An Stelle von L_0 und L_0' könnte man vorteilhaft L_{001} und L_{010} in die Formeln I) und II) einführen.

charakteristischen Konstanten. Natürlich sind dies rein äußerliche Eigentümlichkeiten, da in der funktionellen Abhängigkeit zwischen l und ϱ (bzw. k und φ) alle diese Größen implizite zur Geltung kommen. Trotzdem bieten die Formeln praktisch große Vorteile, indem die gewaltige Rechenarbeit, die Goldschmidts Gehilfen bei der Aufstellung der Winkeltabellen geleistet haben, bei den mannigfachen Spekulationen über den Zusammenhang zwischen Flächenhäufigkeit und Netzdichte usw. direkt verwertbar werden.

Im Interesse der Anwendungen sei es noch gestattet, die beiden Formeln auf das rhomboedrische Raumgitter anzupassen. Die primitiven Translationen (|| Kanten des Grundrhomboeders) seien mit $\mathfrak{r}_1$, $\mathfrak{r}_2$ und $\mathfrak{r}_3$, die Millerschen Indizes mit $p, q\ r$ bezeichnet. Für die Flächennormale kommt sofort

$$\mathfrak{F} \equiv p[\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_3] + q[\mathfrak{r}_3\mathfrak{r}_1] + r[\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2].$$

Die c-Achse ist durch den Vektor

$$\mathfrak{c} = \mathfrak{r}_1 + \mathfrak{r}_2 + \mathfrak{r}_3$$

bestimmt. Nach selbstverständlicher Umformung ist daher

$$\mathfrak{F}\mathfrak{c} \equiv Lc\cos\varrho \equiv (p+q+r)\cdot\mathfrak{r}_1[\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_3]. \qquad 1')$$

Dem Grundrhomboeder (100) entspricht die Beziehung

$$L_0 c\cos\varrho_0 = \mathfrak{r}_1[\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_3]. \qquad 2')$$

Der gesuchte Quotient hat also die Form

$$\frac{L}{L_0} = \cos\varrho_0\cdot\frac{p+q+r}{\cos\varrho}. \qquad \mathrm{I}')$$

Er versagt für alle Prismenflächen, für die bekanntlich $p+q+r=0$ und $\varrho = 90^\circ$ ist.

Der erste Meridian wird durch die $b = a_2$-Achse mit dem Vektor

$$\mathfrak{b} \equiv \mathfrak{a}_2 \equiv \mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_3$$

gelegt. Für irgendeine Prismenfläche (pqr) wird deshalb

$$\mathfrak{F}'\mathfrak{b} \equiv L'b\cos\varphi = (q-r)\cdot\mathfrak{r}_1[\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_3],$$

und die Einführung einer »Einheitsfläche«, z. B. $(10\bar{1})$ ($q = 0$, $r = -1$, $\varphi = 60^\circ$), liefert

$$\frac{L'}{L_{10\bar{1}}} = \frac{1}{2}\cdot\frac{q-r}{\cos\varphi}. \qquad \mathrm{II}')$$

Bezüglich der Vergleichbarkeit der aus I') und II') errechneten Werte bleibt das oben Gesagte bestehen.

1. Unter den zwölf Formen, die nach Irby (vgl. z. B. E. Schiebold, Bestimmung der Kalkspatstruktur) am Kalkspat mit größter Häufigkeit auf-

treten, finden sich sieben, deren $l = 1$ ist. Bezogen auf das dem Achsenverhältnis entsprechende hexagonale Raumgitter läuft nach Formel I) die Reihe der reziproken L-Werte (d. h. der Netzdichten bzw. der Bravaisschen Häufigkeitszahlen) der Reihe der ϱ-Werte umgekehrt parallel, so daß zu jedem größeren ϱ-Wert die kleinere Netzdichte gehört. Es ergibt sich deshalb ohne irgendwelche Rechnung, einzig auf Grund der Goldschmidtschen Winkeltabellen — die Indizes sind leider auf die gewöhnliche Symbolik zu transformieren — die Anordnung der Tab. 1. Wie sehr diese von der statistisch festgelegten abweicht, zeigen die über den Symbolen stehenden Nummern. Einzig die beiden Formen $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}1\}$ folgen richtig aufeinander, stehen aber an falscher Stelle.

Tabelle 1.

Reihenfolge nach Irby	3	4	2	1	6	5	7
Brav. Symb.	0001	$10\bar{1}1$	$02\bar{2}1$	$21\bar{3}1$	$13\bar{4}1$	$40\bar{4}1$	$43\bar{7}1$
ϱ	0°	44° 36′	63° 07′	69° 02′	74° 18′	75° 47′	80° 32′
Mill. Symb.	111	100	$11\bar{1}$	$20\bar{1}$	$21\bar{2}$	$3\bar{1}\bar{1}$	$40\bar{3}$

Ebenso einfach stellen sich die Verhältnisse dar, wenn die Flächen auf das der Spaltungsform entsprechende rhomboedrische Raumgitter bezogen werden (Formel I′). Zu dem Zweck sind die Millerschen Symbole in der vierten Zeile der Tabelle 1 angegeben. Ihre Quersumme ist, von der Basis abgesehen, durchwegs $= 1$. Sechs der Flächen haben somit in beiden Raumgittern ein vollkommen übereinstimmendes Verhältnis der Netzdichten. Einzig die Basis, welche im hexagonalen Gitter voransteht, wird im rhomboedrischen zurückversetzt. Der Betrag dieser »Verschiebung« wird aber erst aus den präzisen numerischen Werten ersichtlich. Diese sind auch erfordert, wenn Formen mit verschiedenen l-Werten verglichen werden sollen. Dabei reicht der Rechenschieber meistens aus. Die Besprechung von Beispielen ist überflüssig[1]).

2. Über die Berechnung der für die Prismenflächen geltenden Werte bei rhomboedrischem (allgemeiner wirteligem[2]) Raumgitter seien noch einige Bemerkungen erlaubt. (100) und $(2\bar{1}\bar{1})$ sind durch die Vektoren

$$\mathfrak{F}_{100} = [\mathfrak{r}_2 \mathfrak{r}_3] \text{ bzw. } \mathfrak{F}_{2\bar{1}\bar{1}} = 2[\mathfrak{r}_2 \mathfrak{r}_3] - [\mathfrak{r}_3 \mathfrak{r}_1] - [\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2]$$

1) Bei gegebener stereographischer Projektion (auf die zur c-Achse senkrechte Ebene) kann man sogar diese kleine Rechnung und den Gebrauch der Winkeltabellen umgehen, wenn man auf die Zeichnung das stereographische Netz der um den c-Punkt konstruierten Breitenkreise legt und diese nicht mit den Gradzahlen, sondern mit den zugehörigen cos-Werten versieht. Indem man diese durch das dem Projektionspunkt beigeschriebene l dividiert, ist die gesuchte Größe gefunden.

2) Die Übertragung dieses Gedankens auf das hexagonale System verlangt zur symmetrischen Gestaltung der Formeln die Einführung viergliedriger Zonensymbole (vgl. diese Zeitschr. **57**, S. 200 ff.).

charakterisiert. Mit diesen werde der Vektor (Normale zu $2\bar{1}\bar{1}$)

$$\mathfrak{a}' \equiv 2\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_3$$

skalar multipliziert. Es kommt so ganz einfach

$$\frac{L_{100}}{L_{2\bar{1}\bar{1}}} = \frac{1}{3 \sin \varrho_{100}}.$$

Mit den anderen Prismenflächen ist $L_{2\bar{1}\bar{1}}$ bzw. $L_{11\bar{2}}$ durch Gl. II') verbunden. $L_{1\bar{1}0}$ z. B. gibt die Beziehung

$$\frac{L_{11\bar{2}}}{L_{1\bar{1}0}} = \sqrt{3} : 1 \cdot$$

Mit Berücksichtigung des ersten Verhältnisses wird also die Netzdichte

$$N_{100} : N_{2\bar{1}\bar{1}} : N_{1\bar{1}0} = 1 : \frac{1}{3 \sin \varrho_{100}} : \frac{1}{\sqrt{3} \sin \varrho_{100}} \cdot$$

Diese Formel gestattet bei kubischer Deutung eine elegante Verifikation. Da nämlich $\cos \varrho_{100} = \cos [(100):(111)] = \frac{1}{\sqrt{3}}$, also $\sin \varrho_{100} = \sqrt{\frac{2}{3}}$, so kommt hier die bekannte Proportion $N_{100} : N_{2\bar{1}\bar{1}} : N_{1\bar{1}0} = 1 : \frac{1}{\sqrt{6}} : \frac{1}{\sqrt{2}}$.

3. Nach Gl. I) haben alle Flächen gleicher l-Werte bei gleicher Neigung gegen die c-Achse auch gleiche Maschenweite. Gibt es im quadratischen System solche Flächen? — Wenn ja, so sind ihre Indizes Lösungen der Gleichung

$$h_1^2 + k_1^2 = h_2^2 + k_2^2.$$

Aus einfachen, zahlentheoretischen Gründen (Teilbarkeit ganzer Zahlen usw.) folgt:

a) Ist $k_2 = 0$, so sind h_1 und k_1, wenn sie überhaupt existieren, voneinander verschieden. Tetragonale Pyramiden erster und zweiter Stellung mit gleichen (übrigens auch verschiedenen) l-Werten sind gegen die c-Achse niemals gleich geneigt. Ihre Unterscheidung ist also bei gegebenem Achsenverhältnis durch bloße Winkelmessung möglich.

b) Wenn h_2 gewissen Bedingungen genügt, ist die Gleichung

$$h_1^2 + k_1^2 = h_2^2$$

ganzzahlig lösbar. Es gibt daher tetragonale Pyramiden zweiter und dritter Art, die bei gleichen l-Werten gegen die c-Achse gleich geneigt sind[1]). Derart sind z. B. {501} und {431} usw.

---

1) Die gerade Abstumpfung solcher Kanten ist kristallonomisch möglich. Das Symbol ergibt sich durch bloße Addition der Symbole der beiden betrachteten Flächen (vgl. z. B. diese Zeitschr. **55**, S. 600).

c) Auch die Gleichung

$$h_1^2 + k_1^2 = 2h_2^2$$

(d. h. $h_2 = k_2$) ist in gewissen Fällen lösbar. Eine Pyramide dritter Stellung kann daher gegen die c-Achse ebenso geneigt sein wie eine Pyramide erster Stellung, z. B. $\{711\}$ und $\{551\}$.

Wegen a) kann $\{hkl\}$ den Bedingungen b) und c) nicht gleichzeitig genügen.

d) Selbst für den allgemeinen Fall

$$h_1^2 + k_1^2 = h_2^2 + k_2^2$$

lassen sich leicht Lösungen finden. Man braucht z. B. nur h_2 und k_2 als geneigte lineare Funktionen von h_1 und k_1 anzunehmen, um die Gleichung sofort auf eine gewöhnliche diophantische zurückzuführen. Für $h_2 = h_1 - 1$ und $k_2 = k_1 + 3$ kommt z. B.

$$h_2 - 3k_1 = 5,$$

so daß die allgemeinen Ausdrücke

$$\begin{matrix} h_1 = 8 - 3t & h_2 = 7 - 3t \\ k_1 = 1 - t & k_2 = 4 - t \end{matrix} \quad (t = \text{beliebige ganze Zahl})$$

eine unbegrenzte Menge von Lösungen zu berechnen gestatten. Es gibt also auch Pyramiden dritter Stellung, die gegen die c-Achse gleich geneigt sind.

Für das hexagonale System gelten analoge Beziehungen.

Natürlich sind diese Flächen trotz der gleichen Größe des Elementarparallelogrammes voneinander strukturell verschieden, und das Problem der Pyramiden (bzw. Rhomboeder) erster, zweiter und dritter Stellung[1]), Tetartoedrie 1. Art (bzw. paramorphe Hemiedrie) ist strukturgeometrisch zu lösen.

---

1) Es ist sicherlich beachtenswert, daß z. B. Rhomboeder dritter Stellung die einzige oder doch dominierende Endbegrenzung gewisser Kristalle bilden. So treten z. B. am Ammoniumpalladiumtrichlorosulfit-Monohydrat (vgl. die Neuaufstellung in P. Groths »Elem. d. phys. und chem. Kristallogr.« — in der Chem. Krist. II, 303 steht übrigens irrtümlich $\{17.1.\bar{1}\}$ statt $\{17.2.\bar{1}\}$ —) nur $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$ und $z\{34\bar{2}\}$ auf, und an den Phenakitkristallen von Reckingen (Wallis, Schweiz) und Mount Antero finden sich neben Prismen erster und zweiter Stellung die stark entwickelten Flächen von $\{21\bar{1}\}$.

XIII. Über die Mischkristalle, welche die Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis mit jenen der seltenen Erden bilden.

Von

F. Zambonini in Turin (jetzt Neapel).

(Mit 5 Textfiguren.)

Die Elemente, deren Oxyde die sog. seltenen Erden bilden (Elemente der Cerium- und Yttriumgruppen sowie das Thorium), wurden lange Zeit als zweiwertig betrachtet, und es wurde ihnen die Fähigkeit zugeschrieben, nicht nur die Elemente der Calcium- und Magnesiumgruppen, sondern auch die Alkalien isomorph vertreten zu können. Auf Grund dieser Hypothese war es möglich, die chemischen Formeln zahlreicher Mineralien bedeutend zu vereinfachen, so daß die Annahme eine weite Anwendung fand. Beispielsweise hat A. Des Cloizeaux in seinem Manuel de Minéralogie (1. Bd., S. 142 und 154) in der Formel des Keilhauit (Yttrotitanit) in $\overset{II}{R}O$ die Oxyde des *Ca*, *Y*, *Be*, *Ce*, *Mg*, *Mn* und *K*, und in jener des Tscheffkinit noch *La*, *Di* und $\overset{II}{Fe}$ vereinigt.

Diese Betrachtungsweise wurde von Mendelejeff vollkommen umgewandelt, indem er die Elemente der seltenen Erden in die dritte und vierte Gruppe seines periodischen Systems einreihte, so daß ihre höheren Oxyde die Formeln R_2O_3, bzw. RO_2 erhielten. Als Folgerung dieser neuen Ansicht wurde angenommen, daß Cerium, Yttrium und die ihnen verwandten Elemente nicht das *Ca*, *Sr*, *Ba* und *Pb*, sondern die dreiwertigen Elemente *Al*, $\overset{III}{Fe}$ usw. isomorph ersetzen können. Diese Meinung wurde glänzend bestätigt durch die Versuche Engströms[1]), welcher feststellte, daß die zwei kristallographisch sehr nahestehenden Mineralien Epidot und Orthit dieselbe allgemeine chemische Formel besitzen, mit dem einzigen Unterschied, daß das Aluminium und das Ferrieisen des Epidot teilweise im

---

1) Undersökning af några mineral som innehålla sallsynta jordarter. Inaug.-Diss. Upsala 1877. Ref. diese Zeitschr. Bd. 8, S. 191.

Orthit durch die Elemente der Ceriumgruppe (und in kleiner Menge auch durch jene der Yttriumgruppe) ersetzt sind. Auch die Entdeckung des mit dem Gadolinit homöomorphen Homilit $Ca_2FeB_2Si_2O_9$ schien einen neuen Beweis der Tatsache zu liefern, daß durch Ersatz des Yttriums durch dreiwertiges Bor keine große Änderung der Kristallstruktur bedingt wird. Später hat Bodmann[1]) gezeigt, daß einige Wismutsalze (Nitrat und Sulfat) Mischkristalle innerhalb weiter Grenzen mit den entsprechenden Salzen der seltenen Erden bilden. Kurz darauf erkanten Urbain und Lacombe[2]) den Isomorphismus des Doppelnitrats $Mg_3Bi_2(NO_3)_{12}.24H_2O$ mit den Salzen gleicher Formel, welche *Ce*, *La* usw. statt *Bi* enthalten.

Die erwähnten Versuche beweisen die Möglichkeit der Vertretung dreiwertiger Elemente durch die Metalle der Cerium- und Yttriumgruppen. Es ist noch zu erwähnen, daß die Selenite von *Ce*, *La*, *Di*, *Y*, *Er* eine Zusammensetzung besitzen, welche jener der Selenite von $\overset{III}{Cr}$, $\overset{III}{Fe}$, *Al*, *In* vollkommen entspricht (Nilson sowie Nilson und Cleve), und daß das dreiwertige Thallium mit dem Ammonium ein Doppelsulfat-Tetrahydrat $(NH_4)Tl(SO_4)_2.4H_2O$ gibt, welchem die Formel der von *La*, *Ce*, *Di* gelieferten Doppelsalze zukommt.

Die isomorphe Vertretung des Aluminiums und des Ferrieisens durch die Metalle der Cerium- und Yttriumgruppen erlaubt, die Zusammensetzung einiger Mineralien leicht und befriedigend zu erklären, aber das Gegenteil findet für zahlreiche und wichtige Mineralien statt, deren Zusammensetzung nur auf Grund einer isomorphen Vertretung der *Ca-Sr-Ba-Pb*-Verbindungen durch die entsprechenden der seltenen Erden interpretiert werden kann. Das Cerium liefert bekanntlich Verbindungen CeX_4, und man hat versucht, die Schwierigkeiten, welche mit der Berechnung einer einfachen Formel für Mineralien verbunden sind, die gleichzeitig *Ca* oder *Sr* und *Ce* enthalten, durch die Annahme zu beseitigen, daß das Cerium als vierwertig anwesend ist und das Silicium und Titan ersetzt. Diese Ansicht wurde von Groth[3]) geäußert, um die Phosphate Hamlinit und Florencit, resp. die Titanate Perowskit und Knopit auf denselben Verbindungstypus zu bringen. Diese Hypothese erscheint sehr einfach und wahrscheinlich, wenn man auf die Stellung des Ceriums im periodischen System aufmerksam macht; sie genügt aber gleichwohl nicht. Das Cerium kommt in den Mineralien immer mit den anderen seltenen Elementen zusammen vor, für welche man keine Verbindungen RX_4 kennt, so daß die Rolle dieser Elemente noch unerklärt bleibt.

---

1) Über die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und den seltenen Erden. Zeitschr. f. anorg. Chemie 1901, **27**, 254. Ausz. diese Zeitschr. 1900, **32**, 613.

2) Sur une série de composés du bismuth. Compt. rend. 1903, **137**, 568.

3) Chemische Kristallographie **2**, 233, 789.

Es ist wahr, daß die Untersuchungen von Brauner und Picek[1]) über die komplexe Cerischwefelsäure und die Salze, welche sie mit *La*, $\overset{III}{Ce}$, *Pr*, *Nd* bildet, anzunehmen erlauben, daß das Cerium, manchmal wenigstens, zum Teil eine andere Rolle spielen kann als die sonst begleitenden Elemente, doch ist es sicher, daß *Ce*, *La*, *Nd*, *Pr* in den meisten Mineralien sich gegenseitig ersetzen; sie müssen sich daher in derselben Oxydationsstufe befinden.

Die innigen Analogien, welche zwischen den Verbindungen des dreiwertigen Ceriums und Yttriums und jenen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis bestehen, haben bekanntlich einige Forscher veranlaßt, an der Zweiwertigkeit der Metalle der Cerium- und Yttriumgruppen festzuhalten. Der hartnäckigste Vertreter der Zweiwertigkeit dieser Elemente war Wyrouboff[2]), welcher, zusammen mit seinem Mitarbeiter Verneuil, zugunsten seiner Ansicht ein wichtiges Tatsachenmaterial gesammelt hat. In Italien betrachtete Cossa[3]) auf Grund der kristallographischen Beziehungen, welche zwischen den Wolframaten und den Molybdaten des *Ce* und *Di* einerseits und jenen des *Ca* und des *Pb* andererseits unzweifelhaft bestehen, anfangs die Ceritmetalle ausschließlich als zweiwertig, nahm aber später eine vermittelndere Stellung ein, indem er schrieb[4]): »Nun will ich keineswegs die Wichtigkeit der Kriterien unterschätzen, auf welche die Chemiker sich stützen, um den Oxyden der Ceritmetalle die Formel der Sesquioxyde zuzuschreiben, aber ich finde keine Unmöglichkeit, diese Metalle auch als zweiwertig zu betrachten.«

Es ist zweifellos, daß unter den seltenen Erden die Existenz von Verbindungstypen RX_2 nicht a priori auszuschließen ist, und die Existenz von Verbindungen RX_3 und RX_2 (in der Ceroreihe) könnte sehr leicht die Zusammensetzung aller Mineralien der seltenen Erden erklären lassen. Es ist aber zu bemerken, daß die späteren Versuche keine Bestätigung der Zweiwertigkeit des Ceriums und der ihm nahestehenden Elemente in einigen seiner Verbindungen geliefert haben: sie haben indessen die Dreiwertigkeit dieser Elemente außer Zweifel gestellt. Die von Muthmann, Brauner

---

1) Saure Sulfate der seltenen Erden (Erdschwefelsäuren). Zeitschr. f. anorg. Chemie 1904, **38**, 322.

2) Wyrouboff hat zahlreiche Abhandlungen über die Zweiwertigkeit der seltenen Erdmetalle veröffentlicht; die merkwürdigste ist folgende: Sur les oxydes condensés des terres rares (Bull. soc. chim. 1895 (3), **21**, 118); er hat seine Ansichten auch in seiner wichtigen Arbeit »Nouvelles recherches sur les silicotungstates« (Bull. soc. franç. minér. 1905, **28**, 201. Ausz. diese Zeitschr. **43**, S. 522) verteidigt.

3) Sulla diffusione dei metalli della cerite. Memorie R. Accad. Lincei 1878 (3a), **3**, 1. Ref. diese Zeitschr. **3**, S. 447. — Sul tungstato neutro di cerio. Transunti R. Accad. Lincei 1880 (3a), **5**, 7. marzo 1880. Ausz. diese Zeitschr. **5**, S. 602.

4) Sui tungstati e molibdati di didimio e di cerio. Rend. R. Accad. Lincei 1886 (4a), **2**, 320. Ref. diese Zeitschr. **13**, S. 299.

und Matignon ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen des Cero-, Praseodym- und Neodymchlorids führten zur Formel RCl_3, während Biltz für die Acetylacetonate häufiger R_2X_6 als RX_3 gefunden hat. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Chloride in wässerigen Lösungen, welche wir Ley, Muthmann, Jones sowie Reese und Aufrecht verdanken, haben Zahlen gegeben, welche mit den für andere dreiwertige Metalle gefundenen übereinstimmen. Endlich haben Brauner und Švagr für die Sulfate von *Y*, *La*, *Ce*, *Pr*, *Nd*, *Sm*, *Gd*, *Er*, *Yb* $\mu_{1024} - \mu_{32} = 56$ erhalten, wie es für dreiwertige Metalle der Fall sein muß. Die Versuche von Brauner und Švagr sind besonders wichtig, weil sie beweisen (in Rücksicht auf die Beziehungen, welche zwischen den Sulfaten, Molybdaten und Wolframaten bestehen), daß *Ce* und *Di* auch in den von Cossa untersuchten Verbindungen in der dreiwertigen Oxydationsstufe anwesend sein mußten.

Vor kurzem haben Benoist und Copaux[1]) festgestellt, daß das Durchlässigkeitsäquivalent für die X-Strahlen beim Cerium mit dem Atomgewicht 140,25 und nicht mit dem Wert 92 übereinstimmt, welcher dem Cerium zukommen müßte, wenn dieses Element zweiwertig wäre. Das besonders von M. Siegban an allen seltenen Erdmetallen bestätigt gefundene Moseleysche Gesetz zeigt endlich, daß die Ordnungszahl dieser Elemente mit den gewöhnlich adoptierten Atomgewichten übereinstimmt.

Es ist daher ausgeschlossen, daß die Metalle der Cerium- und Yttriumgruppen als zweiwertig das Calcium, das Strontium, das Barium und das Blei ersetzen, man muß aber feststellen, ob die Verbindungen der seltenen Erden Mischkristalle innerhalb weiter Grenzen mit den entsprechenden Salzen der Erdalkalimetalle bilden können. Die Frage ist sehr wichtig. Erst nachdem sie geklärt ist, wird es möglich sein, die chemische Konstitution zahlreicher Mineralien auf sicherer Grundlage zu interpretieren.

Man darf sagen, daß vor Veröffentlichung meiner ersten vorläufigen Arbeit über diesen Gegenstand keine sicheren Angaben zur Verfügung standen, um zu einer Entscheidung in der Frage zu gelangen. Einige Forscher haben bei verschiedenen Mineralien die isomorphe Ersetzung von 2 $\overset{III}{R}$ ($\overset{III}{R}$ = Metalle der Yttrium- und Cergruppen) durch 3 $\overset{II}{R}$ ($\overset{II}{R}$ = Erdalkalimetalle) ohne weiteres angenommen. So vereinigt Holmquist[2]) beim Dysanalit, Knopit, Pyrochlor und Koppit *Ca*, $\overset{II}{Fe}$, $\frac{2}{3}$ *Ce*, (*La*, *Di*) und selbst UO_2 in *Th*, aber er begründet keineswegs seine Formeln, während die er-

1) Applications des lois de transparence de la matière aux rayons X, à la fixation de quelques poids atomiques contestés: cas du thorium et du cérium. Compt. rend. 1914, **158**, 689.

2) Synthetische Studien über die Perowskit- und Pyrochlormineralien. Bull. geol. Inst. Upsala 1897, **5**, 181. Ausz. diese Zeitschr. **31**, S. 305.

wähnten Mineralien unter Anwendung der Grothschen Ansichten erklärt, oder auch als solche Doppelsalze betrachtet werden können, welche mit wenigstens einer Komponente *pa* beschränkt mischbar sind. Die Mineralien Parisit und Cordylit, welche Doppelfluorcarbonate von Calcium, resp. Barium, und Cerium darstellen, sprechen tatsächlich gegen die isomorphe Vertretung von 2 $\overset{III}{Ce}$ durch 3 $\overset{II}{Ca}$ und könnten die Annahme unterstützen, daß die von Holmquist besprochenen Mineralien mit Ausnahme des Knopit Doppelsalze sind.

Vor fast vierzig Jahren hat Cossa die kristallisierten Cerium- und Didymmolybdate und Wolframate dargestellt, und die kristallographischen Untersuchungen von G. Sella, Ch. Friedel und La Valle haben den Isogonismus dieser Verbindungen mit den tetragonalen Calcium- und Bleimolybdaten und -wolframaten bewiesen. Aus dieser zweifellos interessanten Tatsache, auf welche ich[1]) schon 1911 die Aufmerksamkeit der Forscher richtete, folgt aber gar nicht ohne weiteres, daß eine isomorphe Vertretung von 2 $\overset{III}{R}$ mit 3 $\overset{II}{R}$ statthat. Es ist ja bekannt, daß Isogonismus zwischen ganz verschiedenen Substanzen bestehen kann, was gerade für tetragonale Verbindungen sehr klar aus einigen interessanten Tabellen hervorgeht, welche Panebianco[2]) veröffentlicht hat, so daß man auf Isogonismus allein keine sicheren Schlüsse begründen kann. Es ist wahr, daß Cossa kleine Mengen von $(Ce, La, Di)_2O_3$ (bis zu 0,2 % etwa) im Scheelit von Traversella gefunden und den Scheelit mit demselben Gehalt an seltenen Erden künstlich dargestellt hat, aber der Beweis, daß sich tatsächlich homogene Mischkristalle gebildet hatten, wurde nicht geliefert. Auch an den von Cossa beschriebenen Mischkristallen von $Di_2(MoO_4)_3$ mit 28,5 % $PbMo_4$ wurden keine mikroskopischen Versuche angestellt, um festzustellen, ob das analysierte Material wirklich aus homogenen Mischkristallen besteht.

Ebenfalls ist auf den Cerium- oder Yttriumgehalt mancher Apatite kein allzu großes Gewicht zu legen, weil die Apatite bisweilen Monazit- (Kryptolit-) Einschlüsse enthalten, welche, wenigstens in gewissen Fällen, die Anwesenheit des Ceriums erklären können. Übrigens muß man sehr vorsichtig verfahren, wenn man aus dem kleinen Gehalt an einem Element weitgehende Schlüsse ziehen will, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß wir nach zwanzigjährigen Forschungen noch nicht mit Sicherheit wissen, welche Rolle das Thorium im Monazit spielt.

Auch der von Wyrouboff beobachtete Isogonismus zwischen den Silicowolframaten $R_4(W_{12}SiO_{40})_3 \cdot 81\,H_2O$ ($R = Ce, La, Pr$ usw.) und

1) La Mineralogia in Italia negli ultimi cinquant' anni. Atti della Società Italiana per il Progresso delle Scienze. Roma, ottobre 1911.

2) L'isogonismo. Rivista di min. e crist. ital. 1911, **40**, 1. Ref. diese Zeitschr. **54**, S. 389.

$R_2(W_{12}SiO_{40}).27H_2O$ ($R = Ca, Sr$) hat keine allzu große Bedeutung, weil, wie schon Muthmann[1]) hervorhob, die Kristallform in diesem Falle vorwiegend vom Anion und Wasser bedingt ist, die zusammen mehr als 90 Gewichtsprozente betragen. Wir könnten es daher mit dem sog. Massenisomorphismus zu tun haben, welcher auch die von Wyrouboff konstatierte Bildung von Mischkristallen zwischen den Didym-, *Ca*- und *Sr*-Silicowolframaten erklären würde. Es ist zu bemerken, daß verschiedene andere Silicowolframate nahezu dieselbe Kristallform wie die Salze der Metalle der Ceriumgruppe besitzen. Das geht aus folgender Tabelle hervor:

	(100):(0$\bar{1}$0)
$Al_4(W_{12}SiO_{40})_3.87\,H_2O$	69° 6′
Cr_4	69 10
Ga_4	69 15
$Ce_4(W_{12}SiO_{40})_3.81\,H_2O$	68 58
La_4	69 16
Di_4	69 4
Sm_4	69 1
Gd_4	69 6
$Gd_4(W_{12}SiO_{40})_3.90\,H_2O$	69 24
$Th(W_{12}SiO_{40}).27\,H_2O$	69 6
$Be_2(W_{12}SiO_{40}).29\,H_2O$	70 40
$R_2(W_{12}SiO_{40}).27\,H_2O$	69° 0′ — 69° 34′ ($R = Ca, Sr, Mg, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Cd$)

Wir haben also dieselbe Grundform an Salzen von Elementen, die zu ganz verschiedenen Gruppen gehören, obwohl die Anzahl der Kristallwassermoleküle bald 27, bald 29, bald 30 beträgt[2]). Dieselbe Grundform kommt übrigens noch folgenden Silicowolframaten zu:

	(100):(0$\bar{1}$0)
$H_4(W_{12}SiO_{40}).24\,H_2O$	69° 58′
$Li_4(W_{12}SiO_{40}).24\,H_2O$	69 24
$Ca_2(W_{12}SiO_{40}).24\,H_2O$	69 55
$Ba_2(W_{12}SiO_{40}).24.H_2O$	68 0

Die Erscheinung ist mit den Beobachtungen von Töpsöe und von Strömholm zu vergleichen, welche fanden, daß die wasserhaltigen und wasserfreien Chloromercuriate verschieden alkylierter Ammoniumbasen immer in pseudokubischen Rhomboedern kristallisieren, deren Form nicht wesentlich modifiziert wird, wenn die alkylierte Ammoniumbase durch die ver-

---

1) Über die Wertigkeit der Ceritmetalle. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1898, **31**, 1829.

2) Alle Formeln sind so reduziert, daß das Kation als aus zwei Atomen eines zweiwertigen Elementes bestehend betrachtet wird.

schiedensten Alkylsulfine ersetzt werden. Mit vollem Recht schrieb Groth[1]) diese Konstanz von Struktur und Kristallform dem Umstand zu, daß alle die von Topsöe und von Strömholm untersuchten Verbindungen 6 $HgCl_2$ enthalten, und daß das Molekulargewicht dieses Bestandteils jenes der anderen Gruppen übertrifft.

Aus dem Gesagten geht klar hervor, daß es nötig ist, einfachere Verbindungen zu untersuchen als die von Wyrouboff dargestellten, um sichere Resultate zu erhalten über die Isomorphiebeziehungen, welche zwischen den Salzen der seltenen Erden und jenen des *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Pb* eventuell bestehen. Es ist vor allem nötig, sich nicht auf den Isogonismus zu beschränken, wie man es meist bis jetzt getan hat, sondern die Bildung von Mischkristallen mit aller möglichen Sicherheit festzustellen.

Ich habe eine solche Untersuchung unternommen, welche auf verschiedene Verbindungen der genannten Elemente ausgedehnt wurde. Für meine Versuche habe ich mich bald der thermischen Analysen (immer durch die kristallographischen und mikroskopischen Bestimmungen kontrolliert und vervollständigt), bald einfach der Kristallisation aus gemischten wässerigen Lösungen bedient. Immer wurde auf die Feststellung der Homogenität der erhaltenen Kristalle das größte Gewicht gelegt. Die Versuche sind mit zahlreichen Schwierigkeiten verknüpft. Für die Sulfate, Nitrate usw. ist es nicht möglich, die thermische Analyse anzuwenden, und die Kristallisationen aus gemischten Lösungen führen meist zu keinen guten Resultaten, besonders wegen der starken Unterschiede in der Löslichkeit, die häufig zwischen den genannten Salzen der seltenen Erden und des *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Pb* bestehen. Es ist ferner zu bemerken, daß man aus gemischten wässerigen Lösungen von zwei Salzhydraten nur dann Mischkristalle erhalten wird, wenn korrespondierende Hydrate stabil sind oder wenigstens eine der zwei Verbindungen die labile Phase der anderen stabilisiert. Ist dies nicht der Fall, so wird man keine Mischkristalle erhalten; man darf aber daraus nicht schließen, daß die zwei Substanzen überhaupt nicht fähig sind, Mischkristalle zu bilden; eine Änderung von wenigen Graden in der Kristallisationstemperatur kann ja genügen, die Mischkristalle zu erhalten oder nicht zu erhalten. Als Beispiel können einige Versuche Wyrouboffs dienen. Dieser Forscher fand (a. a. O.), daß eine Lösung von Thorium- und Calciumsilicowolframaten unterhalb 15° das *Ca*-freie Hydrat $Th(W_{12}SiO_{40}).30\,H_2O$ liefert, während die Mischkristalle $(Th, Ca_2)(W_{12}SiO_{40}).27\,H_2O$ bei 25°—30° entstehen. Ähnliches hat Ditte[2]) beobachtet: aus einer wässerigen gemischten Lösung von Silber- und Lithiumnitrat kristallisieren unterhalb

[1]) Chemische Kristallographie **1**, 383.

[2]) Combinaisons de l'azotate d'argent avec les azotates alcalins. Compt. rend. 1885, **101**, 878. Es ist aber zu bemerken, daß die beiden Nitrate nach Krickmeyers Untersuchungen keine Mischkristalle bilden (diese Zeitschr. **30**, 637).

10° die zwei Salze getrennt aus ($LiNO_3$ mit $5H_2O$), während oberhalb 15° die wasserfreien Mischkristalle der zwei Nitrate sich bilden.

Die von mir angewandten Verbindungen stammten aus den besten chemischen Fabriken. Jaeger[1]) hat vor kurzem bemerkt, daß die reinsten Salze der seltenen Erden des Handels immer nur relativ rein sind, wie es aus den von Jaeger selbst ausgeführten Bestimmungen des spez. Gewichtes der aus den reinen Salzen des Handels und der aus den chemisch reinen Oxyden dargestellten Äthylsulfate der seltenen Erden hervorgeht. Jedenfalls übte dieser Umstand keinen Einfluß auf die Resultate meiner Versuche aus, nur die Schmelzpunkte müssen von jenen, welche den vollkommen reinen Salzen zukommen, etwas verschieden sein.

Die Neodym- und Praseodymsalze sind sehr teuer, und ich habe mich daher hauptsächlich auf die Ceroverbindungen beschränkt. Die für dieses Element gewonnenen Resultate habe ich aber durch Ausführung einiger Versuche mit geeigneten *La*-, *Pr*- und *Nd*-Salzen auch für die anderen Elemente seiner Gruppe geprüft.

In der thermischen Analyse der von mir untersuchten binären Systeme wurden die Temperaturbestimmungen mit Hilfe einer Le Chatelier'schen Thermosäule und eines gewöhnlichen Galvanometers von Siemens und Halske vorgenommen. Ich weiß, daß die Messungen der höheren Temperaturen mit dem Kompensationsverfahren auszuführen wären, das nach den Versuchen von Day und seinen Mitarbeitern eine so große Genauigkeit erreicht hat, aber das mineralogische Institut der Universität Turin besitzt die nötigen Apparate nicht.

Eine vorläufige Notiz über meine Versuche habe ich am 20. April 1913 veröffentlicht[2]): Ich zeigte damals, daß Blei- und Cerowolframat aus den Schmelzmassen eine vollständige Reihe von Mischkristallen liefern. So wurde das erste sichere Beispiel von vollständiger Mischbarkeit im festen Zustande zwischen zwei sehr einfachen Salzen von Blei und Cerium bekannt gemacht. Mehr als ein Jahr später veröffentlichte Th. Vogt[3]) einige unvollständige Versuche über die zwei Systeme $CaF_2 — CeF_3$, $CaF_2 — YF_3$, aus welchen hervorgeht, das wahrscheinlich eine ausgedehnte Mischbarkeit in festem Zustande in beiden Fällen stattfindet.

Die vorliegende Abhandlung zerfällt in zwei Teile. Im ersten Teil wird über die ausgeführten Versuche berichtet; im zweiten werden die erhaltenen Resultate eingehend diskutiert.

---

1) Etude sur les relations morphotropiques des Ethylsulfates cristallisés de l'Yttrium, du Cérium, du Lanthane, etc. Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique 1914, **33**, 377.

2) Sulle soluzioni solide dei composti di calcio, stronzio, bario e piombo con quelli delle »terre rare«. Rend. R. Accad. Lincei Rom 1913 (5a), **22**, 1. sem. 519.

3) Über die Flußspat-Yttrofluoritgruppe. N. Jahrb. f. Min., Geol. usw. 1914, **2**, 9.

In der Ausführung einiger Versuche hat mir mein früherer Assistent Dr. E. Quercigh (jetzt Professor der Mineralogie an der Universität Palermo) fleißig geholfen; es ist für mich eine angenehme Pflicht, ihm auch hier meinen besten Dank zu wiederholen.

Erster Teil.

Bariumchlorid-Dihydrat und Cerochlorid.

Durch Verdunstenlassen (bei gewöhnlicher Temperatur) zahlreicher wässeriger Lösungen wechselnder Mengen von $BaCl_2.2H_2O$ und $CeCl_3$ habe ich nur Kristalle von $BaCl_2.2H_2O$ erhalten, in welchen ein kleiner Teil des Bariums durch das Cerium ersetzt war. Nach einer oder zwei Absetzungen trüben sich die Lösungen leicht und kristallisieren meist nicht mehr.

Die erhaltenen Kristalle wurden mit aller Sorgfalt von der Mutterlauge befreit: die mikroskopische Prüfung bewies ihre vollständige Homogenität. In den Kristallen verschiedener Darstellungen wurden folgende $CeCl_3$-Mengen gefunden:

0,78%; 1,01%; 1,13%; 1,47%; 1,60%; 2,19% $CeCl_3$.

Die Mischbarkeit im festen Zustande ist sehr beschränkt: sie existiert aber zweifellos, wie es aus folgenden Erwägungen hervorgeht. Die sukzessiven Absetzungen haben immer einen zunehmenden Ceriumgehalt gezeigt, wie es sein muß, wenn es sich um Mischkristalle handelt. So wurde z. B. in einem Versuch 0,78% $CeCl_3$ in den erstgebildeten Kristallen, und 1,47% $CeCl_3$ in der folgenden Absetzung gefunden. In einem anderen Versuch enthielten die ersten Kristalle so wenig Cerium, daß auf die genaue Bestimmung verzichtet wurde: im zweiten Absatz betrug aber $CeCl_3$ 1,13%. Noch wichtiger ist folgender, sehr einfacher Versuch. Bekanntlich wird eine verdünnte Cerosalzlösung gelb, wenn man ihr eine Mischung von wässerigem Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd hinzufügt. Befeuchtet man die cerochloridhaltigen Blättchen von $BaCl_2.2H_2O$ mit einer solchen Mischung, so müssen sie alle eine homogene gelbe Färbung annehmen, wenn sie Mischkristalle darstellen. Der Versuch hat genau zu diesem Resultat geführt: alle Blättchen wurden immer in allen ihren Teilen gelb, so daß kein Zweifel über ihre Homogenität bestehen kann.

Das Cerochlorid ist in den $BaCl_2.2H_2O$-Kristallen als $CeCl_3.3H_2O$ oder $(\frac{2}{3}Ce)Cl_2.2H_2O$ enthalten, d. h. in einem jenem des Bariumsalzes entsprechenden Hydratationszustande, wie es aus folgender Analyse hervorgeht: $BaCl_2$ 84,16, $CeCl_3$ 1,01, H_2O (Diff.) 14,83, Sa. = 100,00. Aus diesen Zahlen berechnen sich die Molekularverhältnisse $(Ba, \frac{2}{3}Ce)Cl_2 : H_2O$ = 0,410 : 0,823 = 1 : 2, wenn man von einem sehr kleinen (0,05%) Überschuß an Wasser absieht.

Die erhaltenen Mischkristalle bilden meist dünne Blättchen, welche für eine genaue kristallographische Messung ungeeignet sind. Die Kristalle mit 1,01% $CeCl_3$ waren etwas größer und gut ausgebildet. Sie waren, wie jene des reinen *Ba*-Salzes, nach {010} tafelförmig: außer diesem Pinakoid wurden folgende Formen beobachtet: $m\{110\}$, sehr klein, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $q\{011\}$, $t\{021\}$. Die größten Flächen waren jene von o und ω, während r, ϱ und t immer sehr schmale Flächen zeigten. Die Kristalle waren fast immer nach einer der zwei Zonen $[10\bar{1}]$ und $[101]$ verlängert. Die gemessenen Winkel haben meist nur approximative Werte geliefert, welche jenen des reinen *Ba*-Salzes sehr nahe stehen.

Ich habe Gelegenheit gehabt, auch das wasserfreie, kristallisierte Cerochlorid darzustellen, in der Absicht, die thermische Analyse der binären Systeme $CeCl_3$ — $CaCl_2$ und ähnliche auszuführen. Leider war dies nicht möglich, weil das Cerochlorid sich bei hoher Temperatur zersetzt, so daß sichere Resultate mit den beschränkten Mitteln, welche zu meiner Verfügung stehen, nicht zu erhalten waren. Jedenfalls ist die gegenseitige Mischbarkeit von $CaCl_2$ und $CeCl_3$ sicher gering.

Das wasserfreie Cerochlorid wurde nach Robinson durch Zersetzung des Cerooxalats mit HCl bei immer höherer Temperatur, oder durch Erhitzung des Rückstandes einer $CeCl_3$ und NH_4Cl enthaltenden Lösung erhalten. Aus der Schmelze kristallisiert das Cerochlorid in prismatischen, stark verlängerten Kristallen, welche bis 5 mm Länge erreichen. Sie sind bald ziemlich dick, bald fast nadelförmig. Sehr häufig kommen sie in Kristallbüscheln vor. Sie sind gewöhnlich weißlich, bisweilen gelblich, zeigen die Kombination eines hexagonalen Prismas mit der Basis und besitzen auch Spaltbarkeit nach einem hexagonalen Prisma, wie aus den mikroskopisch beobachteten Spaltungsrissen hervorgeht. Die Verlängerungsrichtung (Hauptzone) ist optisch positiv: Schliffe nahezu parallel der Basis ergeben im konvergenten Licht die Interferenzfigur einer einachsigen, positiven Substanz ohne optische Anomalien. Die Doppelbrechung ist stark.

Die Cerochloridkristalle sind sehr hygroskopisch, so daß weitere Beobachtungen unmöglich wurden: es ist jedenfalls sicher, daß sie dem trigonalen oder hexagonalen System angehören, wie dies auch für $AlCl_3$, $FeCl_3$ und $TiCl_3$ der Fall ist.

Calciumnitrat-Yttriumnitrat.

Durch Stehenlassen über H_2SO_4 im Vakuum kristallisieren die gemischten Lösungen dieser zwei Salze nur sehr schwer: es gelingt aber, sie durch Impfen mit Kriställchen von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ zur Kristallisation zu bringen. Aus einem ersten Versuch wurden Kristalle vom Typus des reinen *Ca*-Salzes erhalten, welche bis 1 cm in der Richtung ihrer größten Ausdehnung erreichen. Sie sind meist tafelförmig nach {100} und in den

Richtungen von b und c nahezu gleich entwickelt: häufig sind sie nach c verlängert und dicker. Durch schlechte approximative Messungen wurden die Formen {100}, {110}, {210}, {101} bestimmt.

(100):(110) = 57°	ca. gem.,	57°28′	ber.[1]
(100):(210) = 36	» »	38 5	»
(100):(101) = 62	» »	59 50	»

Diese Kristalle enthalten nur 0,46% $Y(NO_3)_3$.

Yttriumreicher sind die aus zwei anderen Lösungen erhaltenen Kristalle. Sie enthielten 1,12% resp. 1,6% $Y(NO_3)_3$. Aus der kristallographischen Identität der Mischkristalle mit jenen von $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$ ist zu schließen, daß ihnen die Formel $(Ca, \frac{2}{3}Y)(NO_3)_2 . 4H_2O$ zukommt. Das Yttrium ist also als $Y(NO_3)_3 . 6H_2O$ anwesend. Die untersuchten Kristalle enthielten daher 0,6%, 1,5%, 2,2% $Y(NO_3)_3 . 6H_2O$.

Bekanntlich kristallisiert $Y(NO_3)_3 . 6H_2O$ triklin, $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$ dagegen monoklin. Diese Tatsache kann vielleicht die geringe Mischbarkeit der zwei Nitrate erklären, welche sich in korrespondierenden Hydratationszuständen befinden.

Strontiumnitrat-Yttriumnitrat.

Aus gemischten Lösungen dieser Salze wurden nur Kristalle erhalten, welche an Strontiumnitrat sehr reich waren und häufiger dem wasserfreien, kubischen Salz entsprachen: seltener bildeten sich die Kristalle vom Typus des monoklinen Tetrahydrates.

Wasserfreie Kristalle. Ihr Yttriumgehalt ist immer sehr klein: er betrug bei den Kristallen von vier verschiedenen Absätzen 0,22%, 0,36%, 0,39%, 0,86% $Y(NO_3)_3$.

Die analysierten Kristalle erschienen unter dem Mikroskop immer vollkommen rein und homogen: sie waren ziemlich klein, weil sie in ihrer größten Dimension 2 mm nicht überstiegen. Sie zeigten nur die zwei Tetraeder: gewöhnlich waren sie nach einem Flächenpaar tafelig, so daß sie der trigonalen Kombination eines Rhomboeders mit der Basis ähnlich waren. Unter dem Mikroskop verhielten sie sich wie eine isotrope Substanz ohne optische Anomalien.

Kristalle vom Typus von $Sr(NO_3)_2 . 4H_2O$. Sie wurden bei einer Temperatur von 5—6° erhalten und bildeten ziemlich große, nach {010} tafelförmige, schlecht ausgebildete Blättchen. Die Zugehörigkeit zum Salz $Sr(NO_3)_2 . 4H_2O$ wurde durch den wiederholt gemessenen Winkel (010):(110) = 56°30′ ca. (56°47½′ ber. für das reine Salz nach de Sénarmont) festgestellt. Diese Kristalle sind Y-reicher als die wasserfreien: in den best-

[1] Die berechneten Werte sind jene, welche Marignac für das reine Ca Salz angegeben hat (vgl. P. Groth, Chemische Kristallographie 2, 119).

ausgebildeten, sehr gut gereinigten wurde 1,3% $Y(NO_3)_3$ gefunden. Das Yttrium ist in den Mischkristallen als $Y(NO_3)_3 . 6H_2O$ enthalten: die Menge dieses Hydrates beträgt 1,8%.

Trotz des gleichen Hydratationszustandes beider Salze ($Sr_3(NO_3)_6 . 12H_2O$ und $Y_2(NO_3)_6 . 12H_2O$), ist die Yttriummenge, welche das Strontium ersetzen kann, gering, was wahrscheinlich als Folge der Tatsache anzusehen ist, daß die bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Phasen der zwei Hydrate nicht korrespondierende Zustände darstellen, indem jene des *Y*-Salzes triklin, jene des *Sr*-Salzes dagegen monoklin kristallisieren.

Bleisulfat-Didymsulfat.

In einem platinierten Autoklaven wurden 1 g $PbSO_4$, 1 g $Di_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ und 10 ccm konz. H_2SO_4 während 48 Stunden bei einer zwischen 300° und 380° wechselnder Temperatur erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in der Nähe der oberen Flüssigkeitsgrenze eine Kruste gefunden, welche aus einer kristallinischen, rosenroten und aus einer weißen Substanz bestand. Ein ähnlicher Absatz fand sich am Boden. Die rosenrote, etwas veilchenbläuliche Substanz bildete unregelmäßige, knotige Stäbchen, welche aus sehr zahlreichen Einzelindividuen in unregelmäßiger Verwachsung bestehen: meist löschen sie in keiner Lage zwischen gekreuzten Nicols aus. Jedenfalls habe ich nie gerade Auslöschung beobachtet, so daß diese Gebilde, welche das kristallisierte, wasserfreie Didymsulfat darstellen, wahrscheinlich zum triklinen System gehören.

Die weiße Substanz besteht aus farblosen Blättchen und Prismen von Bleisulfat, welches praktisch als *Di*-frei anzusehen ist. In den erwähnten experimentellen Bedingungen bilden sich also keine Mischkristalle von Blei- und Didymsulfat. Wie wir später sehen werden, kann man aus den Schmelzmassen eine vollständige Reihe von Mischkristallen des Blei- und Didymmolybdates erhalten: auf Grund der Beziehungen, welche zwischen Molybdaten und Sulfaten bestehen, würde man eine, wenn auch begrenzte, Mischbarkeit zwischen Blei- und Didymsulfat erwartet haben. Das erhaltene negative Resultat kann zum Teil durch die angewandte, vielleicht zu niedrige Temperatur des Versuches erklärt werden, aber es ist wahrscheinlicher, daß es die Folge der Tatsache ist, daß das Bleisulfat sich aus seinen bei hoher Temperatur gesättigten Lösungen in H_2SO_4 viel früher als das Didymsulfat ausscheidet. Um die Frage der Mischbarkeit beider Sulfate im festem Zustande zu beantworten, wäre es nötig, die zwei Salze schmelzen zu können.

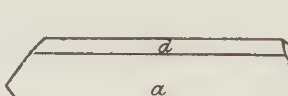
Die erhaltenen Anglesitkristalle bilden entweder Täfelchen nach $a\{100\}$, von $q\{011\}$ begrenzt (Fig. 1), bisweilen auch mit kleinen Flächen von $d\{102\}$, oder sie sind nach der *b*-Achse stark verlängert und zeigen

die Formen *adq* (Fig. 2). Einige Messungen haben folgende Resultate geliefert:

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel	Ber. (v. Kokscharow)
$(011):(01\bar{1})$	= 75° 0′—75° 6′	3	75° 2′	75°35½′
$(100):(102)$	= 50 29 —50 50	2	50 39½	50 36½

Fig. 1.

Fig. 2.



Dasselbe negative Resultat habe ich mit Barium- und Didymsulfat erhalten. Ich hatte in diesem Falle eine wenigstens geringe Mischbarkeit erwartet, weil Jaeger in seiner erwähnten Arbeit berichtet, daß das aus Praseodym-haltigen Lösungen niedergefällte Bariumsulfat schwach grünlich ist und das in ihm enthaltene Praseodym durch Waschen nicht entfernt werden kann. Wahrscheinlich handelt es sich in diesem Falle um eine Adsorptionserscheinung.

Ceromolybdat-Bleimolybdat.

Hisinger und Berzelius beobachteten, daß, wenn man zu einer Cerosalzlösung eine Lösung von Alkalimolybdat hinzufügt, ein weißer, flockiger Niederschlag erhalten wird, welcher nicht weiter untersucht wurde. Nur viele Jahre später stellten A. Cossa[1]) und P. Didier[2]) das Ceromolybdat $Ce_2(MoO_4)_3$ dar und untersuchten es sorgfältig.

Didier erhielt diese Verbindung, deutlich kristallisiert, durch Schmelzen von Mischungen von normalem Natriummolybdat und Cerochlorid oder von saurem Natriummolybdat und Cerdioxyd.

Cossa schmolz in einer nicht oxydierenden Atmosphäre das durch Umsetzung zwischen wässerigen Lösungen von Cerosulfat und normalem Natriummolybdat erhaltene Ceromolybdat. Die dargestellten gut ausgebildeten Kristalle erkannte La Valle als tetragonal und homöomorph mit Cerowolframat, Didymmolybdat- und wolframat, sowie mit den Calcium- und Bleimolybdaten- und wolframaten.

Ich habe das Ceromolybdat durch Hinzufügen einer Lösung von $Na_2MoO_4 . 2H_2O$ zu einer von Ceronitrat dargestellt. Wie schon Cossa

1) Sui tungstati e molibdati di didimio e di cerio. Rend. R. Accad. Lincei 1886 (4 a), **2**, 320.

2) Sur les tungstates et chlorotungstates de cérium. Compt. rend. 1885, **102**, 823.

bemerkte, ist der Niederschlag anfangs nur schwach gelblich, nahezu weiß, aber die Farbe wird schnell intensiver und wandelt sich binnen kurzem ins Dunkelkanariengelbe um[1]). Vollzieht sich die Fällung unter dem Mikroskop, so sieht man, daß der Niederschlag anfangs kolloidal und vollständig amorph ist: je gelber die Farbe wird, um so zahlreicher treten sehr kleine, ziemlich stark doppelbrechende Kristalle auf. Sie sind so winzig, daß sie keine kristallographische oder optische Bestimmung erlauben. Um größere Kristalle zu erhalten, habe ich eine kleine Niederschlagsmenge während einiger Monate in Berührung mit der Mutterlauge gelassen und sie auch Temperaturschwankungen unterworfen. Die Kriställchen blieben aber sehr klein, waren häufig in Gruppen vereinigt und schlecht ausgebildet, so daß nichts über ihre Form gesagt werden kann. Ihr Habitus scheint bisweilen bipyramidal zu sein, aber meist handelt es sich um kristalline, äußerst kleine Körner ohne deutliche Form.

Das lufttrockene Pulver dieser Kristalle ist wasserhaltig: der Glühverlust beträgt 7,3%; es handelt sich also um das Trihydrat (für $Ce_2(MoO_4)_3 \cdot 3H_2O$ berechnet sich 6,63% H_2O). Nach der Erhitzung wird die Pulverfarbe etwas dunkler, schön orange.

Wird das trockene, gelbe Ceromolybdat in einer Stickstoffatmosphäre geschmolzen, indem man es in einen elektrischen Ofen, welcher die Schmelztemperatur erreicht hat, hineinbringt, und läßt man, sobald alles geschmolzen ist, langsam erkalten, so erhält man das Ceromolybdat als eine kristallinische, schwärzlichgrüne Masse, in deren Höhlungen kleine, aber gut ausgebildete Kristalle vorkommen. Sie gehören zum rhombischen Systeme und stellen eine neue, kristallinische Modifikation des Ceromolybdates dar. Sie enthalten 37,02% Ce (ber. für $Ce_2(MoO_4)_3$ 36,88%).

$$a:b:c = 0,6631:1:0,8212.$$

Beobachtete Formen $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$. Die in den Höhlungen gefundenen, isolierten Kriställchen zeigen häufig nur $\{001\}$ und $\{110\}$ (Fig. 3). Oft kommen parallele Verwachsungen zahlreicher Individuen mit den Formen $\{001\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ (Fig. 4) vor, bisweilen noch mit sehr schmalen Flächen von $\{010\}$. Die durch Erstarrung des geschmolzenen,

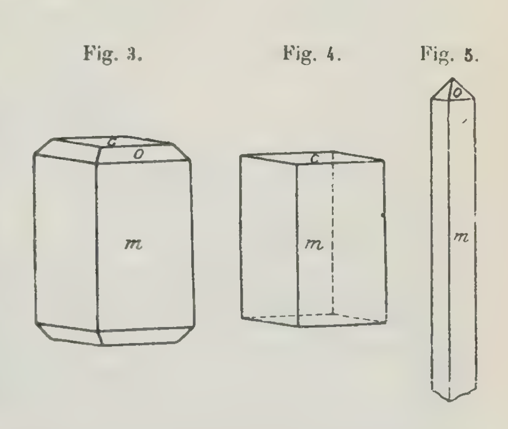


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

1) Diese Farbenänderung wurde auch von Fanny R. M. Hitchcock beobachtet: The tungstates and molybdates of the rare earths. Journ. amer. chem. soc. 1895, 17, 492.

reinen Ceromolybdates erhaltenen Kristalle waren immer nur sehr wenig nach der c-Achse verlängert und zeigten immer {001} ziemlich stark entwickelt: aus den Mischungen mit 5—10% $PbMoO_4$ wurden dagegen Kristalle erhalten, welche nach c stark verlängert, ja selbst nadelförmig sind: an ihnen tritt die Basis stark zurück und kann sogar vollständig fehlen (Fig. 5). Auch an diesen verlängerten Kristallen kommt bisweilen {010} mit sehr schmalen Flächen vor.

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel	Ber.
(110):(1$\bar{1}$0) =	67° 3′— 67° 8′	6	*67° 6′	—
(010):(110) =	56 19 — 56 34	4	56 26	56°27′
(001):(110) =	89 59 — 90 1	2	90 0	90 0
(001):(111) =	56 59 — 56 7	3	56 2	56 3½
(111):(110) =	33 42 — 34 8	9	*33 56½	—
(111):($\bar{1}\bar{1}$1) =	112 0 — 112 28	4	112 12	112 7
(111):($\bar{1}$11) =	87 22 — 87 37	2	87 29½	87 29

Die ganzen Kristalle sind nahezu schwarz, ihr Pulver ist grünlichbraun.

Spez. Gewicht 4,83 bei + 20° C (bezogen auf das Wasser von gleicher Temperatur). Mol.-Gew. 760,5; $V = 157,4$.

Die rhombische Phase des Ceromolybdates zeigt sehr deutliche und merkwürdige kristallographische Beziehungen mit den Sulfaten von Sr, Ba, Pb, den Selenaten von Sr und Ba und dem Bariumchromat, d. h. mit den Verbindungen, welche die isomorphe Anglesitgruppe bilden. Wenn wir im Ceromolybdat $a:b:c$ in $c:b:2a$ umwandeln, so erhalten wir:

$Ce_2(MoO_4)_3$	$c:b:2a = 0,8212:1:1,3262$	(F. Zambonini)
$BaCrO_4$	$a:b:c = 0,8231:1:1,3232$	(A. de Schulten)
$BaSO_4$	$= 0,8152:1:1,3136$	(Helmhacker)
$BaSeO_4$	$= 0,8088:1:1,3060$	(L. Michel)
$PbSO_4$	$= 0,7852:1:1,2894$	(V. v. Lang)
$SrSeO_4$	$= 0,7806:1:1,2892$	(L. Michel)
$SrSO_4$	$= 0,7790:1:1,2800$	(Auerbach)

In der neuen Aufstellung werden die Symbole der am rhombischen Ceromolybdat beobachteten Formen zu b {010}, c {100}, m {012}, o {112}. Diese Symbole sind immer sehr einfach: {012} und {112} sind am Cölestin, am Baryt und am Anglesit bekannt. Ebenso ist eine befriedigende Übereinstimmung des Achsenverhältnisses des Ceromolybdates mit jenem der erwähnten Verbindungen durch bloße Vertauschung von b und c zu erhalten. Den einfachen Formen des Ceromolybdates kommen dann die Symbole b {001}, c {010}, m {101}, o {111} zu, und das Achsenverhältnis wird

$$a:b:c = 0,8075:1:1,2177.$$

Der Wert von $a:b$ stimmt gut mit dem der erwähnten Verbindungen $\overset{II}{R}XO_4$ überein: für $c:b$ ist der Unterschied etwas bedeutender, doch nicht größer, als wie er bisweilen zwischen echten isomorphen Substanzen vorhanden ist. Übrigens ist leicht zu sehen, daß die homologen Winkel am Ceromolybdat und am Bariumchromat (dessen Achsenverhältnis die größte Abweichung von jenem des Cerosalzes zeigt) keine starken Unterschiede bieten.

	$Ce_2(MoO_4)_3$	$BaCrO_4$	Diff.
$(001):(101) =$	56°27′	58° 7′	1°40′
$(101):(10\bar{1}) =$	67 6	63 46	3 20
$(010):(111) =$	56 3½	55 3	1 ½
$(111):(101) =$	33 56½	34 57	1 ½
$(111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	112 7	110 6	2 1
$(111):(\bar{1}11) =$	87 29	88 14	0 45

Von den zwei neuen Aufstellungen ist wahrscheinlich die zweite vorzuziehen, weil sie sehr einfache Symbole für die beobachteten Formen gibt.

Es ist noch zu erwähnen, daß das Molekularvolumen von $\frac{2}{3}[Ce_2(MoO_4)_3]$ mit den für die oben erwähnten Verbindungen erhaltenen Werten gut übereinstimmt, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	V	Mol.-Gew.	Spez. Gew.	
$SrSO_4$	45,9	183,70	3,999	(de Schulten)
$PbSO_4$	47,4	303,17	6,393	» »
$BaSO_4$	51,9	233,44	4,499	» »
$\frac{2}{3}[Ce_2(MoO_4)_3]$	52,5	253,5	4,83	(Zambonini)
$SrSeO_4$	54,6	230,8	4,23	(L. Michel)
$BaCrO_4$	56,3	253,4	4,498	(de Schulten)
$BaSeO_4$	59,1	280,6	4,75	(L. Michel)

Das rhombische Ceromolybdat schmilzt bei 973°.

Wenn man unter anderen Versuchsbedingungen arbeitet, so erhält man die tetragonale Phase des Ceromolybdats, die durch die Versuche Cossas und Didiers schon bekannt ist.

Das bei 180° getrocknete Ceromolybdat wurde in einem Porzellantiegel bis nahezu 1050° erhitzt, dann wurde die Temperatur bis zu etwa 900° erniedrigt, und nach zwei Stunden wurde die Masse langsam auf Zimmertemperatur gebracht. Der Tiegelboden war mit einer körnigen, dunkelgrünen Substanz mit schwärzlichen, kristallinischen Überzügen bedeckt: auf dieser Substanz lag ein Gewirre von dunkelrötlichbraunen Blättchen, welche bisweilen etwas grünlich erscheinen. Zwischen und auf den Blättchen sitzen zahlreiche, sehr glänzende, orangerote bipyramidale Kriställchen.

Die blätterige Substanz stellt eine gut definierte Verbindung dar, welche nur *Ce*, *Mo* und *O* enthält. 0,1881 g lieferten 0,0770 CeO_2, was 33,3% *Ce* entspricht. Die Formel $2\,Ce_2O_3 . 7\,MoO_3$ verlangt 33,69% *Ce*. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß das Cerium zum Teil als vierwertig anwesend ist, wie dies auch die Farbe vermuten läßt. Die Formel $Ce_2(MoO_4)_3 . 2\,Ce(MoO_4)_2$ eines Cero-Dicerimolybdates verlangt 33,37% *Ce* in vollkommener Übereinstimmung mit dem gefundenen Werte[1]). Die Blättchen sind wahrscheinlich triklin. Unter dem Mikroskop sieht man auf der Tafelfläche die Spuren einer ziemlich vollkommenen Spaltbarkeit: eine Auslöschungsrichtung bildet mit den Spaltrissen einen Winkel von 3—4°, aber die meisten Kristalle löschen in keiner Stellung aus. Gewöhnlich sind die Blättchen nach der Richtung der Spaltbarkeitsspuren verlängert: die Verlängerungsrichtung ist optisch negativ. Die Doppelbrechung auf der Tafelfläche ist stark (0,024). Deutlicher Pleochroismus:

dunkel rötlichbraun parallel den Spaltbarkeitsspuren,
dunkel kanariengelb senkrecht dazu.

Durch die Tafelfläche sieht man im konvergenten Licht das Interferenzbild einer (wahrscheinlich stumpfen) Mittellinie, welche gegen die Normale zur Fläche stark geneigt ist.

Die beobachteten Formen sind $c\{001\}$ (hiernach sind die Kristalle tafelig), $a\{100\}$ (Spaltungsfläche), $b\{010\}$ (ziemlich häufig) und zwei weitere Pinakoide $y\{011\}$ und $z\{1\bar{1}0\}$, welche aber selten sind. Aus den besten Winkeln wurde das folgende approximative Achsenverhältnis berechnet:

$$a:b:c = 3{,}99:1:1{,}72;$$
$$\alpha = 86^\circ\,2', \quad \beta = 94^\circ\,23', \quad \gamma = 90^\circ\,50'.$$

		ber.
(001) : (100) =	*85° 40' [2])	—
(001) : (010) =	*93 55	—
(100) : (010) =	*89 28	—
(001) : (011) =	*62 43	—
(100) : (1$\bar{1}$0) =	*76 26	—
(100) : (011) =	87 42	87° 16½'
(001) : ($\bar{1}$10) =	96 0	94 52

Das Symbol von *z* ist nur provisorisch: seine Lage ist die eines Pinakoids $(\bar{h}k0)$ mit $h < k$, aber nur die Auffindung flächenreicherer Kristalle wird die genaue Feststellung seines Symbols erlauben. Übrigens sind die

1) Die Existenz eines Cero-Dicerimolybdats erscheint noch wahrscheinlicher, wenn man bedenkt, daß Brauner ein Cerocerisulfat genau beschrieben hat ($CeCeH(SO_4).12\,H_2O$.

2) Die gemessenen Werte schwanken zwischen 84° 23' und 87° 36'.

von mir erhaltenen Kristalle bloß approximativ meßbar. Nehmen wir z als $\{1\bar{1}0\}$ an, so wird das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 1 \text{ ca.} : 1 : 1{,}72;$$
$$\alpha = 86^\circ 2', \quad \beta = 94^\circ 23', \quad \gamma = 90^\circ 50'.$$

Die Verbindung scheint also pseudotetragonal zu sein und steht dem tetragonalen Ceromolybdat, an welchem $a : b : c = 1 : 1 : 1{,}5624$ und $(001) : (011) = 65^\circ 39'$ ist, sehr nahe.

Das tetragonale Ceromolybdat wurde immer erhalten, wenn das trockene Salz wiederholt geschmolzen oder längere Zeit auf hohe Temperaturen erhitzt wurde. Durch zweistündiges Erhitzen bei 910—950° wandelten sich 2 Gramm des rhombischen Ceromolybdates zu $\frac{1}{3}$ in die tetragonale Phase um, und es ist sicher, daß eine längere Erhitzung die vollständige Umwandlung hervorgebracht hätte.

Die kleineren tetragonalen Kristalle sind von mehr oder weniger dunkler, orangegelber Farbe: die Farbe der größeren Individuen wechselt vom Orange- bis zum Rubinroten[1]). Das feine Pulver ist dunkel zitronengelb. 0,4098 g lieferten 0,1834 g CeO_2, was 36,44% *Ce* entspricht, während die Formel $Ce_2(MoO_4)_3$ 36,88% verlangt. Die Übereinstimmung ist befriedigend, doch ist es merkwürdig, daß die tetragonalen Kristalle im Gegensatz zu den rhombischen etwas weniger *Ce* enthalten, als die Formel verlangt. Die ntensive rote Farbe der tetragonalen Kristalle läßt als wahrscheinlich erscheinen, daß diese eine kleine Menge vierwertigen Ceriums enthalten. Das Cerimolybdat $Ce(MoO_4)_2$ enthält nur 30,47% *Ce*: eine kleine Menge dieser Verbindung genügt, um den Ceriumgehalt des Ceromolybdates merklich zu erniedrigen.

Die tetragonalen Kristalle des Ceromolybdates liefern gute Messungen; trotzdem sind die Winkelwerte ziemlich schwankend. Sehr häufig kommen Kristalle vor, welche sehr bedeutende Winkelstörungen zeigen. So fand ich an einem Kristall:

$$(111) : (11\bar{1}) = 48^\circ 28'; \quad (11\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 131^\circ 18'; \quad (111) : (1\bar{1}1) = 79^\circ 36'$$
$$(111) : (\bar{1}11) = 79^\circ 59'.$$

Aus den zwei ersten Werten folgt $(111) : (1\bar{1}1) = 80^\circ 18'$ bzw. $80^\circ 13'$, das heißt Werte, welche von den gefundenen stark abweichen. Die homologen Winkel können selbst um 3° differieren: an einem Kristall maß ich $(111) : (1\bar{1}1) = 78^\circ 56'$ und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}1\bar{1}) = 81^\circ 57'$.

---

1) Wie schon Didier beobachtet hat, sind die tetragonalen Kristalle nur dann mehr oder weniger dunkelgrün, wenn sie eine teilweise Reduktion erlitten haben. Mit diesem Kristalle identifiziert Didier das olivengrüne Ceriummolybdat Radominskis (Bull. soc. chim. 1875, **23**, 194).

Es gibt aber auch regelmäßig ausgebildete Kristalle, welche übereinstimmende Winkelwerte liefern.

$$a:c = 1:1,5624$$

	Grenzen der Messungen	Anz.	Mittel	Ber.	Gem. La Valle
$(111):(11\bar{1})$ =	48°26'—49° 8'	19	*48°42'	—	48°50'
$(111):(1\bar{1}1)$ =	79 53 —80 25	16	*80 8	80°13'	80 10½

Ich habe nur die Bipyramide {111} beobachtet. Die Kristalle sind häufig modellartig ausgebildet: oft kommen aber nach einer der horizontalen Kanten verlängerte Kristalle vor. Manchmal wurden Kristalle erhalten, welche nach einem Flächenpaar der Bipyramide tafelförmig waren.

Die Doppelbrechung ist stark negativ. Die Brechungsexponenten wurden an zwei natürlichen Prismen (111)—$(\bar{1}\bar{1}1)$ unter Anwendung der Wrattenschen Gläser bestimmt: die erhaltenen Mittelwerte sind folgende:

λ	ω	ε	$\omega-\varepsilon$
667	2,0185	2,0067	0,0118
570	2,0403	2,0277	0,0126
533	2,0512	2,0375	0,0137.

Die Dispersion ist stark, beträchtlicher für den ordentlichen als für den außerordentlichen Strahl.

Das spezifische Gewicht, pyknometrisch bestimmt, beträgt 5,03 bei +18° (auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen). Die tetragonale Phase zeigt ein höheres spezifisches Gewicht als die rhombische: das Molekularvolumen ist etwas kleiner, nämlich 151,2.

Das Bleimolybdat wurde durch Mischung einer Lösung von Bleiacetat mit einer solchen von $Na_2MoO_4 . 2H_2O$ dargestellt. Der geschmolzene Niederschlag bestand aus einer nahezu farblosen, kristallinischen Masse, welche hie und da etwas gelblich war. Das reine Bleimolybdat ist farblos (oder weiß, wenn nicht durchsichtig): die gelbliche Färbung, welche hier und da zu bemerken ist, ist nicht die Folge von Verunreinigungen. Aus einem Schmelzversuche erhielt ich hellgrünliche Blättchen: die Färbung war sehr wahrscheinlich die Folge einer teilweisen Reduktion des Molybdäns, weil das geschmolzene Salz dasselbe der früheren Versuche war.

In den kleinen Höhlungen und an der Oberfläche der geschmolzenen Masse kristalliert das Bleimolybdat in sehr hübschen Aggregaten, welche meist aus zwei Reihen von verlängerten Kristallen bestehen: die Verlängerungsrichtungen der zwei Reihen stehen senkrecht aufeinander.

Als Schmelzpunkt des Bleimolybdates habe ich 1065° gefunden: Dittler[1]) hat an zwei Blättchen 1060° resp. 1070° erhalten. Thermisch habe ich

1) Versuche zur synthetischen Darstellung des Wulfenits. Diese Zeitschr. 1913, 53, 158.

während der Abkühlung keinen Umwandlungspunkt bemerkt: zu demselben Resultat war Diettrich optisch gelangt.

Um die thermische Analyse des Systems $Ce_2(MoO_4)_3$—$PbMoO_4$ auszuführen, wurden die Tiegel mit den Mischungen in den schon stark erhitzten elektrischen Ofen eingeführt, um die Mischungen möglichst kurze Zeit bei hoher Temperatur zu behalten. Für die Mischungen, welche 0—30% $PbMoO_4$ enthielten, wurde in den Ofen auch ein Stickstoffstrom geleitet, aber die Luft war nicht vollkommen ausgeschlossen.

Die Resultate der thermischen Analysen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Prozentische Gewichts-zusammensetzung		Anfang der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Eutektische Temperatur
$Ce_2(MoO_4)_3$	$PbMoO_4$			
0	100	1065°	—	—
5	95	1067	—	—
10	90	1071	—	—
13,8	86,2	1072	—	—
20	80	1074	—	—
30	70	1064	—	—
40	60	1055	1035°	—
50	50	1050	1025	—
60	40	1034	1010	—
70	30	1024	1000	—
80	20	1004	980	?
90	10	975	—	938°
95	5	948	—	938
100	0	973	—	—

Von dem Schmelzpunkt der rhombischen Phase des Ceromolybdats sinkt die Kurve der primären Kristallisation bis zum eutektischen Punkte, welcher bei ca. 938° liegt und eine Zusammensetzung von nahezu 95% $Ce_2(MoO_4)_3$ — 5% $PbMoO_4$ besitzt. Dann steigt die Kurve der primären Kristallisation: die Mischungen, welche 90% $Ce_2(MoO_4)_3$ enthalten, geben noch eine erkennbare eutektische Kristallisation, während jene mit größerem Pb-Gehalt kein Eutektikum ergeben und sich ganz wie jene Zweistoffsysteme verhalten, welche Mischkristalle mit einem Maximum der primären Kristallisationskurve bilden. Dieses Maximum liegt bei 1074° und ca. 80% $PbMoO_4$.

Die Prüfung der Schmelzprodukte ergab folgendes. Die Mischungen, welche 95% $Ce_2(MoO_4)_3$ enthalten, bestehen aus gut ausgebildeten, schwarzen rhombischen Kristallen des Ce-Salzes und aus hellorangeroten, tetragonalen Mischkristallen beider Verbindungen: ihre Winkel sind ziemlich schwankend:

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel
$(111):(11\bar{1})$ =	48° 3′—48°55′	3	48°32′
$(111):(1\bar{1}1)$ =	80 20 —80 22	2	80 21

Die Mischungen mit 90% $Ce_2(MoO_4)_3$ zeigen ebenfalls schwärzliche, nach *c* stark verlängerte rhombische Kristalle des *Ce*-Salzes und eine Masse von tetragonalen Mischkristallen, deren größere orangegelb, deren kleinere grünlichgelb gefärbt erscheinen. Die Mischungen mit 80% $Ce_2(MoO_4)_3$ bestehen hauptsächlich aus braunroten Mischkristallen: das rhombische *Ce*-Salz kommt sehr spärlich vor. Wir sind also an den Grenzen der Mischbarkeit im festem Zustande der tetragonalen Phasen beider Salze: die Mischkristalle dürften etwa 77—78% *Ce*-Salz enthalten. Sie sind gut ausgebildet und haben gute Messungen gestattet:

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel
$(111):(11\bar{1})$	$= 48°25'—48°41'$	5	$48°31\frac{1}{2}'$
$(111):(1\bar{1}1)$	$= 80\ \ 0—80\ \ 16$	7	$80\ \ 8$

Zu den Mischungen mit 70% $Ce_2(MoO_4)_3$ fehlt das freie *Ce*-Salz vollständig: die Mischkristalle sind braunrot und vereinigen sich gewöhnlich in parallelen Verwachsungen, welche jenen von Hiortdahl am Calciummolybdat beobachteten sehr ähnlich sind. Diese Kristallgruppen sind sehr hübsch, aber für genaue Messungen untauglich.

Aus den Mischungen mit 60% $Ce_2(MoO_4)_3$ wurden große, isolierte Mischkristalle, welche nach der Vertikalachse bis 3 mm erreichen, sowie hübsche Verwachsungen erhalten, welche aus zwei parallelen Kristallreihen bestehen: jede von ihnen besteht aus zahlreichen, nacheinander in der Richtung der *c*-Achse gelegten Kriställchen. Sie erreichen nach *c* 3—4 mm: ihre Farbe ist hellbraun. Genaue Messungen ergaben folgende Werte:

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel
$(111):(1\bar{1}1)$	$= 80°13'—80°27'$	6	$80°19\frac{1}{2}'$

Isolierte Kristalle und Kristallgruppen wurden auch aus den Mischungen mit 50, resp. 40% $Ce_2(MoO_4)_3$ gewonnen. Die ersten haben eine mehr oder weniger ins Braune fallende Orangefarbe, die letzten sind etwas heller. An ihnen maß ich:

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel
$(111):(1\bar{1}1)$	$= 80°\ 8'—80°27'$	4	$80°17'$

Mit zunehmendem Gehalt an Bleimolybdat werden die gut ausgebildeten, isolierten Kristalle immer seltener, während die Tendenz zur Bildung der Gruppen immer ausgesprochener wird, die das Bleimolybdat charakterisieren. Die Mischkristalle mit 30% Cerosalz waren für genaue Messungen nicht geeignet: jene mit 20% Ceromolybdat sind hellorangegelb: an ihnen fand ich:

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel
$(111):(1\bar{1}1)$	$= 80°19'—80°30'$	3	$80°23'$

Die Mischungen mit 10% Cerosalz haben nur hellorangegelbe, homogene kristallinische Massen geliefert.

Alle Mischkristalle besitzen eine unvollkommene, basale Spaltbarkeit: sie sind optisch einachsig, negativ, ohne Anomalien.

Wenn wir die mitgeteilten Resultate zusammenfassen, so können wir sagen, daß Cero- und Bleimolybdat unter den angewandten Versuchsbedingungen eine Reihe von tetragonalen Mischkristallen bilden, welche 0 bis 77—78% $Ce_2(MoO_4)_3$ enthalten. Es ist aber sicher, daß der Gehalt an Ceromolybdat der Mischkristalle noch erhöht werden könnte, sofern man unter anderen experimentellen Bedingungen arbeitet. Die Versuchsbedingungen üben im System $PbMoO_4$—$Ce_2(MoO_4)_3$ einen sehr bedeutenden Einfluß aus, nicht nur auf die Zusammensetzung der Mischkristalle, sondern auch auf die An- oder Abwesenheit einiger möglichen Phasen. Es wurde schon hingewiesen auf die Umwandlung des rhombischen Ceromolybdates in das tetragonale durch fortgesetzte Erhitzung bei hoher Temperatur: es ist daher leicht vorherzusehen, daß die Dauer der Erhitzung der kristallisierten Schmelzmassen, welche 100 bis 77—78% $Ce_2(MoO_4)_3$ enthalten, einen bedeutenden Einfluß auf die Zusammensetzung und die Natur der zuletzt erhaltenen Produkte ausüben wird. Daß es wirklich so ist, geht aus folgendem Versuch hervor. Ich habe einen Teil der aus der Mischung mit 95% $Ce_2(MoO_4)_3$ erhaltenen geschmolzenen Masse zwölf Stunden lang bei 920°—930° erhitzt. Ein beträchtlicher Anteil der rhombischen Kristalle von Ceromolybdat wandelte sich in tetragonale Kristalle um, welche sich als bleihaltig erwiesen, so daß eine Diffusion im festen Zustande zwischen den schon vorhandenen Mischkristallen und den neu entstandenen tetragonalen Mischkristallen des Ceromolybdates stattgefunden haben muß. Der Versuch wurde nicht fortgesetzt, aber es ist sehr wahrscheinlich, daß eine längere Erhitzungsdauer das Verschwinden der rhombischen Phase des Ceromolybdats und die Bildung einer Masse von tetragonalen Mischkristallen bewirkt hätte.

Ceromolybdat-Calciummolybdat.

Das Calciummolybdat wurde in tetragonalen Kristallen von H. Schulze[1]) und Th. Hiortdahl[2]) dargestellt. Letzterer erhielt durch Schmelzen von Calciumchlorid und Natriummolybdat nadelförmige Aggregate von bipyramidalen Kristallen, an welchen er $p\{111\}$, $e\{101\}$, $\beta\{113\}$ beobachtete.

Sehr schöne Kristalle habe ich aus einer Mischung von $CaMoO_4$ und $NaCl$ erhalten, welche drei Stunden lang bei 1200° erhitzt wurde. Isolierte Kristalle sind sehr selten: meist kommen sehr hübsche, parallele Verwachsungen vor, welche den von Hiortdahl abgebildeten ähnlich sind oder aus zwei oder mehreren solcher parallelgestellten Gruppen bestehen.

1) Darstellungen kristallisierter Molybdänverbindungen. Göttingen 1862.

2) Kristallform der Erdalkalimolybdate. Diese Zeitschr. 1887, 12, 411.

Ich habe dieselben Formen wie Hiortdahl gefunden: {111} herrscht vor, {101} ist sehr häufig und {113} nicht selten. Die von mir dargestellten Kristalle besitzen einen starken, fast diamantartigen Glanz: sie sind farblos oder weiß mit einem Stich ins Gelbliche. Die Kristallflächen sind sehr eben, so daß es möglich war, genaue und übereinstimmende Messungen auszuführen. Fünf Messungen des Winkels (111):(11$\bar{1}$) gaben zwischen 48° 58′ und 49° 2½′ schwankende Werte. Aus dem Mittelwert 49° 0½′ folgt

$$a : c = 1 : 1,5513,$$

während Hiortdahl $a : c = 1 : 1,54575$ fand. Weil c in der Reihe $CaWO_4$—$CaMoO_4$ mit dem Mo-Gehalt zunimmt, so ist es möglich, daß die Kristalle Hiortdahls nicht vollkommen W-frei waren.

Die Doppelbrechung ist positiv. An einem natürlichen Prisma (111):($\bar{1}\bar{1}$1) maß ich bei Anwendung der Gläser Wrattens:

λ	ε	ω	$\varepsilon-\omega$
667	1,967	1,959	0,008
570	1,984	1,974	0,010
533	1,993	1,982	0,011

Mit den experimentellen Mitteln, über welche ich verfügen kann, konnte ich das Calciummolybdat nicht schmelzen; ich habe daher versucht, Mischkristalle dieser Verbindung mit Ceromolybdat durch Schmelzen von wechselnden Mengen beider Salze mit Natriumchlorid zu erhalten. Die geschmolzene Masse wurde immer drei Stunden lang bei 1200° erhitzt.

1. Versuch. 8 g $CaMoO_4$, 2 g $Ce_2(MoO_4)_3$, 20 g $NaCl$. Es wurden sehr schöne, schwefelgelbe Kristalle erhalten[1]), welche aus 6,5 % Ceromolybdat und 93,5 % Calciummolybdat bestehen. Isolierte Kriställchen sind nicht selten: meist kommen parallele Verwachsungen vor, welche nach der c-Achse bis 4 mm erreichen und den am reinen Ca-Salz beobachteten vollkommen entsprechen. Sie zeigen {111} und {101}, bisweilen auch sehr kleine Flächen von {113}. Genaue Messungen haben ergeben:

$$a : c = 1 : 1,5492$$

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel	Ber.
(111):(11$\bar{1}$) =	48° 58′—49° 9′	6	*49° 4′	—
(111):(1$\bar{1}$1) =	79 59 —80 12	5	80 5	80° 4½′.

Doppelbrechung nicht sehr stark, positiv.

2. Versuch. 6 g $CaMoO_4$, 4 g $Ce_2(MoO_4)_3$, 20 g $NaCl$. Die Erhitzungstemperatur war etwa 1150°. Es wurden ziemlich tief orangegelb gefärbte Mischkristalle erhalten, welche im Mittel 29,0 % Cerosalz enthalten. Auch hier treten hauptsächlich parallele Verwachsungen hervor; häufig sind solche,

1) Einige wenige beigemischte rote Kriställchen wurden nicht näher untersucht.

an welchen die Kristallflächen ausgehöhlt und wie Fischstacheln gebaut sind. Diese Kristallgruppen erreichen nach *c* bis 4 mm. Der Ceriumgehalt ist nicht in allen Teilen einer Gruppe konstant: der Kristall, welcher frei am einen Ende der *c*-Achse liegt, ist dunkel orangegelb, und die Farbe wird immer heller, bis der letzte Kristall der Reihe schwefelgelb erscheint.

3. Versuch. 2 g $CaMoO_4$, 3 g $Ce_2(MoO_4)_3$, 10 g $NaCl$. Es wurden sehr kleine isolierte Kriställchen oder Kristallgruppen erhalten, welche jenen des vorigen Versuchs ähneln. Ihre Farbe ist dunkler (orangerot), aber nicht immer in allen Punkten einer Gruppe von gleicher Tiefe. Häufig ist das eine Ende der *c*-Achse orangerot, das andere etwas grünlich. Diese Gruppen, welche im Mittel 59,1 % Ceromolybdat enthalten, messen nur selten mehr als 2 mm nach *c*. Einige Kriställchen haben genaue Messungen gestattet, welche den an den Mischkristallen des ersten Versuchs erhaltenen sehr nahe stehen:

$$a : c = 1 : 1,5510$$

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel	Ber.
$(111):(11\bar{1})$ =	48°57′—49° 5′	4	*49° 1′	—
$(111):(1\bar{1}1)$ =	80 3 —80 5	3	80 4	80°5½′.

Wenn Calcium- und Ceromolybdat aus geschmolzenem Natriumchlorid kristallisieren, ist es nicht möglich (wenigstens unter den beschriebenen Versuchsbedingungen), Mischkristalle mit mehr als etwa 59 % Ceromolybdat zu erhalten. So wurden aus einer Mischung, welche aus 1 g $CaMoO_4$, 4 g $Ce_2(MoO_4)_3$ und 10 g $NaCl$ bestand und drei Stunden lang bei 1150° erhitzt worden war, kleine, orangerote Kristalle mit 59 % $Ce_2(MoO_4)_3$ und einige Blättchen erhalten, welche wegen Mangel an Material nicht näher untersucht wurden, aber wahrscheinlich mit dem Ceriumoxyd Didiers identisch sind.

Ceromolybdat-Strontiummolybdat.

Um festzustellen, ob auch den Strontiumverbindungen die Fähigkeit zukommt, mit den entsprechenden Salzen der Erdalkalimetalle Mischkristalle zu bilden, habe ich versucht, Mischkristalle von Strontium- und Ceromolybdat darzustellen.

Durch Schmelzen des gefällten Strontiummolybdates mit Natriumchlorid wurden sehr hübsche Kristallgruppen erhalten, welche gewöhnlich aus zwei parallelen Reihen von übereinander in der Richtung der *c*-Achse verwachsenen Kristallen bestehen. Die Kristalle zeigen nur {111} und {101}. Letztere Form ist nicht immer anwesend und jedenfalls ganz untergeordnet. Die abweichenden Beobachtungen Hiortdahls sind sehr wahrscheinlich eine Folge der verschiedenen Versuchsbedingungen. Doppelbrechung einachsig, positiv.

Um Mischkristalle von $SrMoO_4$ und $Ce_2(MoO_4)_3$ darzustellen, wurden zwei Versuche ausgeführt.

1. Versuch. 4 g $SrMoO_4$, 1 g $Ce_2(MoO_4)_3$ und 10 g $NaCl$ wurden drei Stunden lang bei 1200° erhitzt. Es wurden Kristallgruppen erhalten, welche das Aussehen jener von reinem $SrMoO_4$ besitzen, aber hellgelb gefärbt sind. Die Flächen spiegeln gut, doch sind die Messungen etwas schwankend.

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel
$(111):(11\bar{1})$ =	48° 19′ — 48° 44′	8	48°30′

Die Doppelbrechung ist schwach, positiv: an einem natürlichen Prisma $(111):(\bar{1}\bar{1}1)$ fand ich mit den Gläsern Wrattens:

λ	ε	ω	$\varepsilon - \omega$
667	1,9127	1,9088	0,0039
570	1,9258	1,9210	0,0048
533	1,9350	1,9290	0,0060

Diese Mischkristalle enthielten 2,4 % $Ce_2(MoO_4)_3$.

2. Versuch. 3 g $SrMoO_4$, 2 g $Ce_2(MoO_4)_3$ und 10 g $NaCl$ wurden wie gewöhnlich drei Stunden lang bei 1200° erhitzt. Die entstandenen Mischkristalle hatten einen mittleren Gehalt von 39,7 % Ceromolybdat. Sie waren von zitronengelber, etwas ins Orange fallender Farbe: die Farbe ist bald dunkler, bald heller. Die Kristallgruppen waren wie die vorigen gebaut: sie sind meist kleiner als 1 mm. Die Flächen der größeren Kristalle zeigen die schon erwähnte Struktur, welche fischstachelig genannt werden kann. Die Winkelmessungen und die Brechungsexponenten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel
$(111):(11\bar{1})$ =	48° 40′—49°7′	6	48° 50′

λ	ε	ω	$\varepsilon - \omega$
667	1,940	1,937	0,003
570	1,956	1,952	0,004
533	1,963	1,958	0,005

Das Strontiummolybdat ist optisch einachsig, positiv, während das Ceromolybdat optisch negativ ist: es muß daher einfach brechende Mischkristalle geben. Tatsächlich zeigen die *Ce*-reicheren Mischkristalle des zweiten Versuchs eine niedrigere Doppelbrechung als die an *Ce* sehr armen, welche im ersten Versuch dargestellt wurden: die Einfachbrechung für $\lambda = 570$ muß aber an noch viel *Ce*-reicheren Kristallen eintreten.

Neodymmolybdat-Bleimolybdat.

Fanny R. M. Hitchcock[1]) hat das Neodymmolybdat durch doppelte Umsetzung einer Lösung von Neodymchlorid mit einer von Natriummolybdat dargestellt: sie erhielt einen gelatinösen Niederschlag, welcher mit der Erwärmung allmählig körnig wird. Der geglühte Niederschlag zeigt eine Zusammensetzung, die der Formel $Nd_2(MoO_4)_3$ entspricht.

Das aus einer Lösung von Neodymnitrat der chemischen Fabrik Dr. P. Droßbach mit einer Lösung von Natriummolybdat in der Kälte niedergeschlagene Neodymmolybdat ist gelatinös, von schön veilchenbläulicher Farbe: es ist ziemlich leicht auszuwaschen. An der Luft getrocknet, wird es hell lila: unter dem Mikroskop verhält es sich wie eine amorphe Substanz.

Wird die lufttrockene, gepulverte Substanz bis zur Gewichtskonstanz über konzentrierter Schwefelsäure gehalten, so enthält sie noch 8,3% H_2O: die Formel $Nd_2(MoO_4)_3 . 4\,H_2O$ verlangt 8,57% H_2O. Das calcinierte Pulver ist von schöner pfirsichblütenroter Farbe. Das geschmolzene Salz kristallisiert, wenn langsam erkaltet, in tetragonalen, schlecht ausgebildeten Kristallen. Aus einer Mischung von 1 g kristallinischem Neodymmolybdat und 3 g $NaCl$, welche zwei Stunden lang bei 1100° erbitzt wurde, erhielt ich sehr schöne, aber sehr kleine Kristalle von violetter Farbe, begleitet von veilchenbläulichweißen Blättchen.

Die Neodymmolybdatkristalle zeigen nur die Bipyramide {111}: sie gestatten ziemlich genaue Messungen.

$$a : c = 1 : 1{,}5480$$

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel	Ber.
$(111):(11\bar{1})$ =	48° 50′—49° 16′	7	*49° 6′	—
$(111):(1\bar{1}1)$ =	79 56 —80 13	6	80 6	80° 4′

Die Doppelbrechung ist einachsig negativ, aber schwach. An einem Kristall bestimmte ich mit den Gläsern Wrattens:

λ	ω	ε	$\omega-\varepsilon$
667	2,0052	2,0038	0,0014
570	2,0239	2,0218	0,0021
533	2,0313	2,0293	0,0020

An einem andern Kristall fand ich mit dem Monochromator:

$\lambda =$	C	623	600	D	563	547	E	501	F
$\varepsilon =$	2,0050	2,0096	2,0137	2,0162	2,0211	2,0247	2,0314	2,0399	2,0466

1) The tungstates and molybdates of the rare earths. Journ. amer. chem. society 1895, **17**, 522.

In der Nähe der D-Linie zeigt das Neodymmolybdat eine sehr starke Absorption: das Spaltbild ist sehr schwach für ε, nahezu unsichtbar für ω. Die Dispersionskurve läßt eine Anomalie zwischen $\lambda = 600$ und $\lambda = 563$ erkennen. Spez. Gewicht = 5,14 bei 18°. Molekulargewicht = 768,6, Molekularvolumen also = 149,5.

Schmelzpunkt 1176°.

Die thermische Analyse des Systems $Nd_2(MoO_4)_3$ — $PbMoO_4$ ergab folgende Resultate:

Prozentische Gewichtszusammensetzung		Anfang der Kristallisation	Ende der Kristallisation
$PbMoO_4$	$Nd_2(MoO_4)_3$		
100	0	1065°	—
90	10	1071	1068°
80	20	1076	1070
70	30	1080	1075
60	40	1088	1080
50	50	1102	1090
40	60	1115	1105
30	70	1131	1120
20	80	1147	1135
10	90	1162	1150
0	100	1176	—

Wie diese Tabelle zeigt, liegen die Temperaturen, welche dem Anfang der Kristallisation entsprechen, zwischen den Kristallisationspunkten der zwei reinen Bestandteile, welche Mischkristalle in allen Verhältnissen bilden. Die Kristallisationsintervalle sind immer sehr kurz.

Aus allen Mischungen wurden immer sehr gut gebildete Mischkristalle erhalten. Isolierte Kristalle kommen nicht vor, es entstehen nur Kristallgruppen, welche jenen bei $CaMoO_4$ beobachteten entsprechen. Die einzelnen Individuen nehmen mit wachsendem Bleigehalt an Größe ab: die Mischkristalle mit 90% $PbMoO_4$ zeigen eine starke Neigung zur Bildung von federartigen Formen, die für das Bleimolybdat charakteristisch sind.

Die an Neodymmolybdat reicheren Mischkristalle sind von violettbrauner Farbe: dünne Blättchen sind hellviolett. Mit zunehmendem Gehalt an Bleimolybdat wird die Farbe immer heller: die Mischkristalle mit 90% $PbMoO_4$ sind hellviolettgrau. Alle Mischkristalle sind optisch einachsig, negativ ohne optische Anomalien.

Praseodymmolybdat-Bleimolybdat.

Das Praseodymmolybdat wurde von Fanny R. M. Hitchcock (a. a. O.) durch doppelte Umsetzung zwischen einer Lösung von Praseodymchlorid

und einer von Natriummolybdat dargestellt. Der gelatinöse Niederschlag wird, wie erwärmt, allmählich körnig. Die geglühte Verbindung hat eine Zusammensetzung, welche der Formel $Pr_2(MoO_4)_3$ entspricht.

Ich habe das Praseodymmolybdat durch Mischen einer Lösung von Praseodymnitrat der chemischen Fabrik Droßbach mit einer solchen von Natriummolybdat erhalten. Der gebildete Niederschlag ist amorph, gelatinös, von sehr blasser hellgelblichgrüner Farbe. Über konz. H_2SO_4 getrocknet, enthält er noch 7,6% H_2O: die Formel $Pr_2(MoO_4)_3 . 3{,}5\ H_2O$ verlangt 7,65% H_2O. Da es sich um eine amorphe Substanz handelt, so muß der Wassergehalt mit den Bildungsbedingungen, der Dampfspannung in dem umgebenden Medium usw. variieren.

Das geschmolzene Salz ist kristallinisch, von schöner, hellgrüner Farbe. Sehr hübsche Kriställchen, welche aber nach c 0,5 mm nicht übersteigen, habe ich durch zweistündiges Erhitzen einer Mischung von 1 g $Pr_2(MoO_4)_3$ und 3 g $NaCl$ bei 1100° erhalten. Die Kriställchen sind von braungelben oder rötlichbraunen Blättchen begleitet, welche wegen Mangels an Material nicht untersucht wurden.

Die Praseodymmolybdatkristalle sind hellgrasgrün, stark glänzend. Sie zeigen nur {111}, und sind meist regelmäßig ausgebildet. Nicht häufig sind die Verwachsungen, welche aus zwei oder drei in paralleler Stellung aneinandergereihten Kristalle bestehen; sehr selten kommen nach einem Flächenpaar der Bipyramide tafelförmige Kristalle vor.

$$a : c = 1 : 1{,}5439$$

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel	Ber.
$(111):(11\bar{1})$ =	49° 0′—49°26′	9	*49°13′	—
$(111):(1\bar{1}1)$ =	79 46 —80 15	9	80 1	80° 1′

Doppelbrechung einachsig, negativ: an einem natürlichen Prisma $(111):(\bar{1}\bar{1}1)$ habe ich mit den Gläsern Wrattens folgende Werte für ε erhalten:

λ =	667	570	533
ε =	1,990	2,007	2,016

Das spez. Gewicht ist 4,84 bei + 16,5° (auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen). Mol.-Gew. = 761,2; V = 157,3.

Schmelzpunkt 1030°.

Die thermische Analyse des Systems $Pr_2(MoO_4)_3 — PbMoO_4$ ergab folgende Resultate:

Prozentische Gewichtszusammensetzung		Anfang der Kristallisation	Ende der Kristallisation
$PbMoO_4$	$Pr_2(MoO_4)_3$		
100	0	1065°	—
90	10	1072	1068°
80	20	1072	1068
70	30	1070	1067
60	40	1068	1064
50	50	1061	1056
40	60	1054	1050
30	70	1048	1046
20	80	1043	1040
10	90	1038	1035
0	100	1030	—

Aus diesen Zahlen sieht man, daß Praseodym- und Bleimolybdat Mischkristalle in allen Verhältnissen bilden. Die Kurve der primären Kristallisation besitzt ein Maximum bei 1072°. Es ist merkwürdig, daß Blei- und Neodymmolybdat, sowie auch Blei- und Didymmolybdat Mischkristalle nach dem I. Typus Roozebooms geben, während die Mischkristalle von Blei- und Praseodymmolybdat zum II. Typus Roozebooms gehören.

Aus fast allen Mischungen wurden hübsche Kristallgruppen erhalten. Alle Mischkristalle waren optisch einachsig, negativ: die Doppelbrechung nimmt mit dem Gehalt an Bleimolybdat zu. Die basale Spaltbarkeit ist ziemlich vollkommen.

Die Mischkristalle mit 90% $PbMoO_4$ sind von hellbräunlichgelber Farbe, welche an jenen mit 80% *Pb*-Salz tiefer, mit einem Stich ins Grünliche und an jenen mit 70% *Pb*-Molybdat schön grünlichgelb wird. Die Kristalle mit 60 und 50% $PbMoO_4$ sind noch grüner. Von da ab wird die Farbe mit zunehmendem Gehalt an *Pr*-Molybdat immer schöner (erbsengrün von verschiedenen Nuancen).

Die Mischkristalle mit 90% Bleisalz zeigen oft Aggregate nach Art des Bleimolybdats sowie nadelförmige Aggregate, welche nach *c* bis 4 mm erreichen. Mit wachsendem Gehalt an *Pr*-Molybdat werden die Einzelindividuen der mehrfach beschriebenen Gruppen größer. Genaue Messungen waren nicht auszuführen, weil die Kristallflächen meist nicht vollkommen eben sind.

Didymmolybdat-Bleimolybdat.

Das normale Didymmolybdat wurde von A. Cossa[1]) in tetragonalen Kristallen dargestellt. Ich habe es durch Umsetzung einer Lösung von

1) Sui tungstati e molibdati di didimio e di cerio. Rend. R. Accad. Lincei Roma 1886 (4a), **2**, 320. Vgl. auch Compt. rend. 1884, **98**, 990.

Natriummolybdat und einer von Didymnitrat der Fabrik Droßbach (vorwiegend Neodym) als amorphen, gelatinösen, schwach violetten Niederschlag erhalten. Wird das amorphe Salz geschmolzen, so kristallisiert es beim langsamen Erkalten in großen bipyramidalen Kristallen von rötlichvioletter Farbe. Das Pulver ist hell lila.

Die Kristalle erreichen in ihrer größten Dimension bis 4 mm und zeigen zwei ganz verschiedene Ausbildungen: sie sind entweder nach der Basis tafelig oder bieten einen bipyramidalen Habitus. Die Kristalle des I. Typus wurden an keinem anderen der von mir untersuchten Molybdate und Wolframate beobachtet. Die Basisflächen sind häufig nach innen vertieft, oder sie zeigen ausgedehnte Hügel, welche aus den vier Flächen einer der Basis vizinalen Bipyramide $\{hhl\}$ bestehen. An einem Kristall fand ich außer $\{001\}$ und $\{111\}$ auch kleine, krumme, unbestimmte Flächen einer Bipyramide 3. Ordnung. Gute und übereinstimmende Messungen haben folgende Resultate ergeben:

$$a:c = 1:1,5489$$

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel	Ber.
$(111):(11\bar{1})$ =	49° 2′—49° 6′	4	*49° 4½′	—
$(111):(1\bar{1}1)$ =	80 0—80 9	5	80 4	80° 4′

Meine Messungen stimmen mit jenen Friedels gut überein, weniger aber mit jenen La Valles, welcher für die zwei erwähnten Winkel 80°17′ und 48°58′ fand. Die von La Valle gemessenen Kristalle waren aber nicht regelmäßig entwickelt, weil aus $(111):(1\bar{1}1) = 80°17'$ für den zweiten Winkel 48°30′ folgt, während La Valle 48°58′ beobachtete.

Die Doppelbrechung ist schwach, einachsig, negativ, ohne optische Anomalien. Ein Prisma, dessen brechende Kante von 35° 4′ parallel der optischen Achse war, zeigte die zwei Bilder, die dem ordentlichen und dem außerordentlichen Strahl entsprechen, so nahestehend, daß es nicht möglich war, sie voneinander genau zu trennen. Mit dem Monochromator maß ich:

Fraunhofersche Linie	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
n =	2,008	2,012	2,026	2,039	2,054

Spez. Gew. 4,96 bei + 16,5° (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur).

Das Didymmolybdat besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern ein Kristallisationsintervall zwischen 1144° und 1125°.

Die thermische Analyse des Systems $Di_2(MoO_4)_3 - PbMoO_4$ ergab folgende Resultate:

Prozentische Gewichtszusammensetzung		Anfang der Kristallisation	Ende der Kristallisation
$PbMoO_4$	$Di_2(MoO_4)_3$		
100	0	1065°	—
95	5	1069	1065°
90	10	1072	1065
80	20	1076	—
70	30	1079	1070
60	40	1084	1075
50	50	1094	1080
40	60	1106	1085
30	70	1115	1090
20	80	1123	1100
10	90	1137	—
0	100	1144	1125

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß Didymmolybdat und Bleimolybdat eine vollständige Reihe von Mischkristallen bilden. Somit ist festgestellt, daß die von Cossa gewonnenen Kristalle mit 71,5% $Di_2(MoO_4)_3$ und 28,5% $PbMoO_4$ wirklich als homogene Mischkristalle zu betrachten sind.

Die einzelnen Versuche lieferten sehr schöne Kristallgruppen, welche nach *c* bis 5 mm erreichen können. Alle Mischkristalle sind optisch einachsig, negativ, ohne optische Anomalien: die Doppelbrechung nimmt regelmäßig mit dem Bleigehalt zu. Auch die Farbe zeigt eine regelmäßige Veränderung.

Einige Messungen ergaben:

% $Di_2(MoO_4)_3$	Kante	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel
90	$(111):(1\bar{1}1) =$	79° 59′—80° 3′	4	80° 0′
80		79 58 —80 17	8	80 10
60		80 4 —80 17	6	80 11½
20		80 12 —80 27	6	80 18

Die Mischkristalle mit 90% *Di*-Salz zeigen manchmal die Basis als natürliche Fläche: sie ist stark ausgehöhlt und bildet nur zwei schmale, ebene Streifen, welche zu den Achsen *a*, resp. *b* parallel laufen.

Didymmolybdat-Calciummolybdat.

3 g $CaMoO_4$, 2 g $Di_2(MoO_4)_3$ (mit dem Didymnitrat von Droßbach dargestellt) und 10 g $NaCl$ wurden innig gemischt und während drei Stunden bei etwa 1200° erhitzt. Die Schmelzmasze wurde mit Wasser behandelt: der Rückstand wurde gesiebt und in drei Portionen zerteilt.

1. Ein nicht ganz homogenes Pulver, welches aus sehr kleinen Kriställchen besteht.

2. Homogene, sehr gut ausgebildete Kristalle, welche nach *c* etwa 0,5 mm messen.

3. Isolierte Kristalle, welche nach c meist ungefähr 1,5 mm messen, aber auch bis 2 mm erreichen können, sowie Kristallgruppen (jenen des $CaMoO_4$ ähnlich) mit einer Länge von 2,5 mm (immer nach c).

Der mittlere Gehalt an Didymmolybdat ist für die Portionen 2 und 3 etwa 38,8%.

Die größeren Kristalle der dritten Portion haben genaue Messungen geliefert.

$$a : c = 1 : 1{,}5415$$

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel	Ber.
(111) : (11$\bar{1}$) =	49° 4′—49° 32′	14	*49° 17′	—
(111) : (1$\bar{1}$1) =	79 56 —80 7	4	80 1	79° 59½′

Die Doppelbrechung ist schwach positiv. An zwei natürlichen Prismen (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) maß ich:

λ	1. Kristall			2. Kristall		
(Wrattensche Gläser)	ε	ω	$\varepsilon-\omega$	ε	ω	$\varepsilon-\omega$
667	1,9836	1,9875	0,0039	1,9869	1,9902	0,0033
599	1,9931	1,9977	0,0046	1,9947	1,9989	0,0042
570	2,0011	2,0066	0,0055	2,0020	2,0068	0,0048
533	2,0078	2,0130	0,0042	2,0094	2,0139	0,0045
475	—	—	—	2,0212	2,0258	0,0046

Die Brechungsexponenten sind an den zwei Kristallen nicht vollkommen gleich, wie es übrigens vorauszusehen war, weil die chemische Zusammensetzung der Mischkristalle nicht vollkommen identisch sein kann. Der 2. Kristall muß etwas *Di*-reicher sein, wie die stärkere Brechung und die schwächere Doppelbrechung zeigt.

An beiden Kristallen nimmt die Doppelbrechung vom Roten bis zum Gelben zu; nachher wird sie schwächer. Eine bedeutende Anomalie der Dispersion ist bei $\lambda = 570$ zu bemerken. Aus den Dispersionskurven folgt für $\lambda = 570$ unter Voraussetzung einer normalen Dispersion:

	ε	ω
1. Kristall	1,9983	2,0035
2. Kristall	2,0000	2,0045

Diese Werte weichen von den beobachteten um 0,002 bis 0,003 ab: es handelt sich um Unterschiede, welche die möglichen Versuchsfehler übersteigen.

Lanthanmolybdat-Bleimolybdat.

Fanny R. M. Hitchcock (a. a. O. S. 535) hat das Lanthanmolybdat durch doppelte Umsetzung einer Lösung von $LaCl_3$ mit einer von Natriummolybdat erhalten. Dem anfangs gelatinösen, dann körnigen Niederschlag kommt nach Entwässerung die Formel $La_2(MoO_4)_3$ zu.

Ich habe das Lanthanmolybdat wie F. R. M. Hitchcock dargestellt: nur bediente ich mich einer Lösung von Lanthannitrat der chem. Fabrik Droßbach, welche praktisch weder *Ce* noch *Di* enthielt. Der geschmolzene Niederschlag lieferte schlecht ausgebildetete, bipyramidale Kristalle, welche farblos sind mit einem sehr schwachen Stich ins Hellgrünlichgelbe. Das Pulver ist weiß. Gute Kristalle wurden durch Schmelzen des Lanthanmolybdats mit *NaCl* erhalten. Meist bilden sich, ebenso wie durch einfaches Schmelzen ohne *NaCl*, parallele Verwachsungen, welche den schon mehrfach beschriebenen ähnlich sind. Ich habe nur die Bipyramide {111} beobachtet: ihre Flächen sind oft vertieft und wie Fischschuppen gebaut.

$$a : c = 1 : 1,5504$$

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel	Ber.
$(111):(11\bar{1})$ =	48° 52′—49° 13′	9	*49° 2′	—
$(111):(1\bar{1}1)$ =	80 2—80 11	4	80 6	80° 5′

Die Doppelbrechung ist einachsig, negativ.

Wenn das angewandte Lanthan nicht *Ce*-frei war, so wurden die Kriställchen des Lanthanmolybdates gelblich; sehr kleine Cermengen genügen, um den Kristallen diese Farbe zu verleihen. Ein Lanthanmolybdat, welches Spuren von *Ce* enthielt, wurde etwa 12 Stunden lang auf 1200° gehalten und dann langsam abgekühlt. Die Verbindung hatte keine beträchtliche Veränderung erlitten; oberflächlich waren Kristallgruppen zu beobachten, welche jenen des Bleimolybdats sehr ähnlich sind, im Inneren der Schmelzmasse wurden sehr schöne Kristallgruppen gefunden, welche aus parallelen Verwachsungen von zahlreichen, nach der *c*-Achse aneinandergereihten Kriställchen bestanden. Einige dieser Parallelverwachsungen erreichten eine Länge von 13 mm.

Spez. Gew. 4,77 bei + 16° (bezogen auf Wasser gleicher Temperatur). Mol.-Gew. = 758; V = 158,9. · Schmelzpunkt 1181°.

Die thermische Analyse gab folgende Resultate:

Prozentische Gewichtszusammensetzung		Anfang der Kristallisation	Ende der Kristallisation
$La_2(MoO_4)_3$	$PbMoO_4$		
100	0	1181°	—
90	10	1175	1169°
80	20	1163	1156
70	30	1151	1145
60	40	1139	1134
50	50	1126	1120
40	60	1109	1102
30	70	1095	1087
20	80	1085	1078
10	90	1074	1067
0	100	1065	— .

Die Temperaturen, welche dem Anfang der Kristallisation entsprechen, liegen für alle Mischungen zwischen den Kristallisationspunkten der zwei reinen Bestandteile: die primäre Kristallisationskurve ist jene eines binären Systems von Substanzen, welche Mischkristalle in allen Verhältnissen (1. Typus Roozebooms) liefern.

Aus allen Mischungen wurden sehr schöne Kristalle erhalten; leider waren die Flächen nicht so vollkommen eben, daß es möglich war, genaue Messungen auszuführen. Isolierte Kristalle wurden nie gesehen. Wie es bei den anderen Kristallen der Fall ist, wurden immer nur Kristallgruppen erhalten, welche bis 5 mm Länge erreichen. Mit zunehmendem Gehalt an $PbMoO_4$ werden die einzelnen Kriställchen der Gruppen immer kleiner, man erhält so regelmäßige, nach der Vertikalachse stark verlängerte Verwachsungen, die auf den ersten Blick wie Kristalle mit prismatischem Habitus aussehen.

Die von mir dargestellten Mischkristalle sind alle von gelblicher Farbe verschiedener Nuance, und merkwürdigerweise sind die an Lanthanmolybdat reichen Kristalle etwas tiefer gefärbt. Die Mischkristalle mit 90% $La_2(MoO_4)_3$ sind von hellschwefelgelber bis bräunlichgelber Farbe: jene mit 90% $PbMoO_4$ sind gräulichweiß mit einem Stich ins Grünlichgelbe. Die Farbe der Mischkristalle ist also in diesem Falle tiefer als jene der Bestandteile. ($La_2(MoO_4)_3$ ist nahezu farblos oder weiß mit einem sehr schwachen Stich ins Grünlichgelbe: auch $PbMoO_4$ ist farblos oder schwach gelblich).

Lanthanmolybdat-Calciummolybdat.

Die Mischkristalle wurden durch Schmelzen von wechselnden Mengen beider Salzen mit Natriumchlorid erhalten.

1. Versuch. 4 g $CaMoO_4$, 1 g $La_2(MoO_4)_3$ und 10 g $NaCl$ wurden drei Stunden lang bei 1190° erhitzt. Die erhaltenen Mischkristalle sind sehr schön, homogen, von schneeweißer Farbe, sehr glänzend; sie enthalten 18,7% $La_2(MoO_4)_3$. Isolierte Kriställchen, welche nach c bis 3 mm erreichen, sind selten; viel häufiger sind die mehrfach beschriebenen, parallelen Gruppen mit wechselndem Aussehen. Die einzig beobachtete Form ist die Bipyramide {111} mit stark ausgehöhlten oder treppenförmig ausgebildeten Flächen. Doppelbrechung ziemlich stark, positiv, einachsig.

2. Versuch. 3 g $CaMoO_4$, 2 g $La_2(MoO_4)_3$ und 10 g $NaCl$ wurden drei Stunden lang bei etwa 1150° erhitzt. Die sehr schönen erhaltenen Mischkristalle sind jenen des vorigen Versuchs vollkommen ähnlich, ihre Farbe ist weiß mit einem sehr schwachen Stich ins Grünliche. Einige Kristallgruppen messen 5 mm (c) × 2 mm (a). Der Gehalt an Lanthanmolybdat beträgt 41,4%. Doppelbrechung einachsig, positiv, niedriger als bei den Kristallen des 1. Versuchs.

3. Versuch. 2 g $CaMoO_4$, 3 g $La_2(MoO_4)_3$ und 10 g $NaCl$ wurden drei Stunden lang bei etwa 1150° erhitzt. Die erhaltenen Mischkristalle gleichen jenen des 2. Versuchs vollkommen, nur fehlen die isolierten Kriställchen fast vollständig. Gehalt an $La_2(MoO_4)_3 = 53\%$. Doppelbrechung einachsig, positiv, schwach.

4. Versuch. 1 g $CaMoO_4$, 4 g $La_2(MoO_4)_3$, 10 g $NaCl$ wurden drei Stunden lang bei 1150° erhitzt. Die erhaltenen Mischkristalle enthielten 58% $La_2(MoO_4)_3$. Die Doppelbrechung ist noch niedriger.

Die Mischkristalle aller Versuche waren für genaue Messungen untauglich; für den Winkel $(111):(11\bar{1})$ wurden Werte von etwa 49° erhalten.

Lanthanmolybdat-Strontiummolybdat.

Die Versuche wurden wie im vorigen Fall ausgeführt.

1. Versuch. 4 g $SrMoO_4$, 1 g $La_2(MoO_4)_3$ und 10 g $NaCl$ wurden drei Stunden lang bei 1200° erhitzt. Die sehr schwach gelblichen Mischkristalle enthalten 18,8 % $La_2(MoO_4)_3$. Nicht selten sind isolierte Kristalle, welche nach c 2,4 mm erreichen.

2. Versuch. 3 g $SrMoO_4$, 2 g $La_2(MoO_4)_3$, 10 g $NaCl$ wurden drei Stunden lang bei 1150° erhitzt. Die weißen oder sehr schwach gelblichen Mischkristalle enthalten 37,5% $La_2(MoO_4)_3$. Die isolierten Kristalle sind selten und klein; die parallelen Verwachsungen kommen dagegen reichlich vor.

3. Versuch. 2 g $SrMoO_4$, 3 g $La_2(MoO_4)_3$, 10 g $NaCl$ wurden drei Stunden lang bei 1200° erhitzt und dann langsam erkaltet. Die Mischkristalle zeigten qualitativ einen beträchtlichen Lanthangehalt; die parallelen Verwachsungen, welche für die anderen beschriebenen Darstellungen so charakteristisch sind, fehlen vollständig. Ich beobachtete nur isolierte, bipyramidale Kristalle, welche nach c bis 3 mm messen.

Alle die dargestellten Mischkristalle von *Sr*- und *La*-Molybdat zeigen nur die Form {111} mit ziemlich unebenen Flächen; die Doppelbrechung ist optisch einachsig, positiv, ohne Anomalien.

Lanthanmolybdat-Bariummolybdat.

Wie schon Hiortdahl (a. a. O.) bemerkt hat, kristallisiert das Bariummolybdat viel schwieriger als das *Ca*- und *Sr*-Molybdat. Aus einer Schmelze von amorphem *Ba*-Molybdat und $NaCl$ erhält man nur kleine, schlecht ausgebildete Kristalle.

Aus einer Mischung von 3 g $La_2(MoO_4)_3$, 2 g $BaMoO_4$, 10 g $NaCl$, welche drei Stunden lang bei 1200° erhitzt worden war, isolierte ich mittels Auslaugung durch Wasser homogene Mischkristalle, welche 13,1 % $BaMoO_4$ enthalten. Sie sind weiß mit einem sehr schwachen Stich ins Grünlichgelbe. Isolierte Kristalle fehlen ganz; ich habe nur Verwachsungen, aus

zahlreichen Kriställchen bestehend, beobachtet, welche kaum 4 mm nach c erreichen können und den Mischkristallen von *Ca*- und *La*-Molybdaten ähnlich sind. Besonders häufig sind die wie Fischstachel gebauten Gruppen. Approximative Messungen haben für $(111):(11\bar{1})$ Werte geliefert, welche zwischen 48° und 49° liegen.

Yttriummolybdat-Bleimolybdat.

Durch Hinzufügen einer Lösung von $Na_2MoO_4 . 2H_2O$ zu einer von Yttriumnitrat Merks bildet sich ein weißer Niederschlag, welcher sich ziemlich schnell auf dem Boden des Gefäßes sammelt. Dieser Niederschlag ist amorph und stellt mit Sicherheit ein Hydrogel dar. Über $CaCl_2$ getrocknet, enthält er 10,1% H_2O; die Formel $Y_2(MoO_4)_3 . 4H_2O$ verlangt 9,87% H_2O. Dieser Wassergehalt ist aber ganz zufällig, weil er vom Dampfdruck und der Temperatur abhängt. Wird das trockene Yttriummolybdat geschmolzen und dann langsam erkaltet, so kristallisiert die Verbindung in blättrigen Kristallen von grauweißer oder etwas gelblicher Farbe. Sie enthalten 34,45% Y_2O_3 (berechnet für $Y_2(MoO_4)_3$ 34,35%).

Deutliche Kristalle wurden nie beobachtet; die Blättchen besitzen aber drei Spaltungsrichtungen. Eine ist dem Pinakoid, nach welchem die Kristalle tafelförmig ausgebildtet sind, parallel, während die zwei anderen zur ersteren nahezu senkrecht liegen. Wenn wir die erste Spaltungsrichtung mit c, die zwei anderen mit m und m' bezeichnen, so sind die gemessenen Winkelwerte folgende:

cm =	90° 12′	89° 53′	90° 47′	
cm' =	90 28	89 44		
mm' =	97 42	97 47	98 6	100° 42′

Unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Messungen kann man annehmen, daß die zwei Winkel cm und cm' gleich 90° sind. Das Yttriummolybdat wäre also rhombisch zu betrachten: unter dieser Annahme können wir $c\{001\}$, m und m' $\{110\}$ setzen.

Die optischen Eigenschaften stimmen mit dieser Interpretation überein. Die Spaltungsblättchen nach $\{110\}$ zeigen alle gerade Auslöschung in bezug auf die Spaltrisse parallel der Basis, welche deutlicher sind als jene parallel zur Vertikalachse. Aus diesen Blättchen tritt eine optische Achse am Rande des Gesichtsfeldes aus. Auf den $\{001\}$-Flächen fallen die Auslöschungsrichtungen mit den Diagonalen der von den Spaltrissen parallel $(1\bar{1}0)$ und (110) gebildeten Rhomben überein.

Die beschriebene Phase des Yttriummolybdats stimmt in den Spaltungsrichtungen mit den Sulfaten des *Pb*, *Ba*, *Sr* überein: auch was den Winkel $(110):(\bar{1}10)$ betrifft, besteht unverkennbare Analogie zwischen den Yttrium-

molybdaten und den Sulfaten, Chromaten, Selenaten der Erdalkalimetalle, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	$Y_2(MoO_4)_3$	$BaCrO_4$	$BaSO_4$	$BaSeO_4$	$PbSO_4$	$SrSeO_4$	$SrSO_4$
$(110):(\bar{1}10) =$	98° 34′	101° 5′	101° 37½′	102° 4′	103° 43½′	104° 3′	104° 10′

Am rhombischen Ceromolybdat ist $(110):(\bar{1}10) = 101° 13'$, wenn wir $a:b:c = 0{,}8212:1:1{,}3262$ setzen.

Wie es für das Ceromolybdat der Fall ist, so besitzt auch das Yttriummolybdat eine tetragonale Phase, welche kristallographisch den Molybdaten und Wolframaten von *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Pb* nahe steht. Ich habe die tetragonale Modifikation des Yttriummolybdats unter folgenden Versuchsbedingungen erhalten: 1. durch schnelle Erkaltung des geschmolzenen Yttriummolybdats; 2. durch einstündige Erhitzung der Verbindungen bei hoher Temperatur (niedriger als der Schmelzpunkt); 3. durch dreistündige Erhitzung bei 1200° einer Mischung der amorophen Verbindung mit $NaCl$. Bei Anwendung der 1. und 2. Methode erhält man beide Modifikationen: die dritte Methode liefert nur die tetragonale Phase.

Die tetragonalen $Y_2(MoO_4)_3$-Kristalle zeigen nur die Formen {111} und {001}. Die nach 1 erhaltenen Kristalle zeigen oft die Kombination beider Formen: die Basis weist obere und untere Flächen mit nahezu gleicher Ausdehnung auf. Die nach 2 dargestellten Kristalle bieten bisweilen ein hemimorphes Aussehen, weil sie nur eine Basisfläche haben: gewöhnlich bestehen sie aber einfach aus der Bipyramide {111}. Die dritte Methode liefert endlich je nach den Versuchsbedingungen bald isolierte Kristalle {111}, bald dagegen Kristallgruppen, welche aus sehr zahlreichen, in der Richtung der *c*-Achse miteinander verwachsenen Kristallen bestehen. Der erste und der letzte Kristall der Reihe sind gut entwickelt: die dazwischen liegenden werden häufig sehr dünn, und der Komplex kann ein prismatisches Aussehen erhalten.

$$a:c = 1:1{,}5422$$

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel	Ber.
$(001):(111) =$	65° 6′ — 65° 39′	8	65° 23′	65° 22′
$(111):(11\bar{1}) =$	49 8 — 49 15	4	49 12	49 16
$(111):(1\bar{1}1) =$	79 49 — 80 9	6	79 59	80 0

Spaltbarkeit nach {001} ziemlich vollkommen.

Optisch einachsig, positiv (die anderen schon beschriebenen Molybdate und Wolframate waren dagegen negativ). Die Spaltblättchen nach {001} zeigen bisweilen einen kleinen Achsenwinkel ($2E$ steigt nicht über 10°). Die Doppelbrechung ist sehr schwach:

$\lambda =$	667	570	533
$\varepsilon =$	2,013	2,031	2,043

Spez. Gewicht der tetragonalen Modifikation 4,79 bei + 16° (auf Wasser gleicher Temperatur bezogen). Mol.-Gew. = 658,0; $V = 137,4$.

Schmelzpunkt der rhombischen Modifikation 1347°.

Die thermische Analyse des Systems $Y_2(MoO_4)_3 - PbMoO_4$ führte zu folgenden Resultaten:

Prozentische Gewichtszusammensetzung		Anfang der Kristallisation	Eutektische Temperatur	Dauer der eutektischen Kristallisation in Sekunden für 15 g Mischungen
$Y_2(MoO_4)_3$	$PbMoO_4$			
100	0	1347°	—	—
95	5	1324	?	?
90	10	1296	974°	20″
80	20	1235	984	100
70	30	1143	974	150
60	40	1038	984	200
50	50	1000	976	230
40	60	1016	973	160
30	70	1030	977	100
20	80	1038	977	70
10	90	1046	970	30
0	100	1065	—	—

Diese Resultate zeigen aufs deutlichste, daß Yttriummolybdat und Bleimolybdat keine nennenswerte Mischbarkeit im festen Zustande besitzen.

Vom Schmelzpunkt der rhombischen Phase des Yttriummolybdates sinkt die primäre Kristallisationskurve bis zum eutektischen Punkte, welcher etwa bei 980° liegt und eine Zusammensetzung von nahezu 56% $Y_2(MoO_4)_3$ besitzt. Vom eutektischen Punkte steigt die primäre Kristallisationskurve direkt bis zum Schmelzpunkte des Bleimolybdates. Die Mischungen, welche 95% $Y_2(MoO_4)_3$ enthalten, erlauben keine genaue Bestimmung der eutektischen Temperatur: doch wurde die Existenz des Eutektikums mikroskopisch nachgewiesen. Aus der Dauer der eutektischen Kristallisationen folgt mit Sicherheit, daß, wenn eine Mischbarkeit im festen Zustande in der Nähe der reinen Verbindungen stattfindet, sie nur sehr geringfügig und ohne Bedeutung sein kann.

Diese Resultate sind unerwartet, weil das Yttriummolybdat eine tetragonale Modifikation besitzt, welche der tetragonalen Phase des Bleimolybdats sehr nahe steht, so daß eine weite Mischbarkeit beider Salze zu erwarten war, wie dies für das System Ceromolybdat-Bleimolybdat der Fall ist.

Kristallisiert das Yttriummolybdat aus geschmolzenem $NaCl$, so erhält man nur die tetragonale Modifikation. Es schien mir daher möglich, daß man Mischkristalle von $Y_2(MoO_4)_3$ und $PbMoO_4$ durch Kristallisation aus $NaCl$ erhalten kann. Der Versuch bestätigte vollkommen diese Vermutung.

Ich habe eine Mischung von 15 g $Na_2(MoO_4)_3$, 8 g $PbCl_2$ und 2 g $Y_2(MoO_4)_3$ drei Stunden lang bei ca. 1100° erhitzt. Durch Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser erhielt ich sehr schöne, weiße, glänzende, parallele Verwachsungen, welche in der Richtung der *c*-Achse bis 2 mm erreichen. Unter dem Mikroskop erschienen sie vollkommen homogen. Sie enthielten 13,6% $Y_2(MoO_4)_3$.

Weitere Versuche wurden nicht ausgeführt, weil dieses Resultat zeigt, daß es unter geeigneten Versuchsbedingungen möglich ist, einen Teil des Bleies im Bleimolybdat durch das Yttrium zu ersetzen (2 *Y* zu 3 *Pb*).

Yttriummolybdat-Calciummolybdat.

Eine Mischung von 3 g $CaMoO_4$, 2 g $Y_2(MoO_4)_3$, 10 g *NaCl* wurde drei Stunden lang bei 1200° erhitzt. Durch Auslaugen mit Wasser wurden schöne, weiße Kristalle isoliert, welche nur 4,7% $Y_2(MoO_4)_3$ enthalten. Isolierte Kristalle sind selten: häufig kommen dagegen die mehrfach beschriebenen Verwachsungen vor, welche nach *c* bis 3 mm messen können. Die einzig beobachtete Form ist {111}. Die Messungen liefern ziemlich schwankende Werte. An einem schönen Kriställchen wurde gefunden: $(111):(11\bar{1}) = 49°9\frac{1}{2}'$; $(111):(1\bar{1}1) = 80°3'$ (80°2' berechnet aus dem ersten Werte).

Doppelbrechung einachsig, positiv, ohne Anomalien:

λ	ε	ω	$\varepsilon - \omega$
667	1,986	1,978	0,008
570	2,002	1,993	0,009
533	2,012	2,003	0,009.

Die Werte zeigen, daß die analysierten Kristalle wirklich Mischkristalle waren. Die Doppelbrechung ist kleiner als im reinen $CaMoO_4$, das Brechungsvermögen dagegen höher, wie dies für eine isomorphe Mischung von $CaMoO_4$ und $Y_2(MoO_4)_3$ zu erwarten ist.

Yttriummolybdat-Ceromolybdat-Calciummolybdat.

Wie wir gesehen haben, enthalten die beschriebenen Kristalle von $CaMoO_4$ nur eine kleine Menge von $Y_2(MoO_4)_3$. Es schien mir interessant festzustellen, ob die Anwesenheit von Ceromolybdat das Eintreten des Yttriums in den Mischkristallen begünstigt. Dies entspricht übrigens dem natürlichen Vorkommen dieser Elemente, weil die Metalle der Yttriumgruppe fast immer von den Cermetallen begleitet sind.

Eine Mischung von 2 g $CaMoO_4$, 1,5 g $Ce_2(MoO_4)_3$, 1,5 g $Y_2(MoO_4)_3$ und 10 g *NaCl* wurden drei Stunden lang bei 1250° erhitzt. Durch Auslaugen mit Wasser wurden sehr schöne, tief orangerote Kristalle erhalten: das

Pulver ist gelb und wird erhitzt orangerot. Ich habe sehr kleine, isolierte Kriställchen sowie die gewöhnlichen parallelen Verwachsungen beobachtet, welche, obwohl selten, nach *c* bis 3 mm erreichen. Nicht selten zeigen die isolierten Kriställchen an einem *c*-Ende sehr kleine, unbestimmbare Flächen, welche am anderen Ende vollkommen fehlen.

Genaue Messungen ergaben:

$$a : c = 1 : 1,5436$$

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel
$(111):(11\bar{1})$ =	49° 9′—49° 19′	6	49° 13½′

Doppelbrechung ziemlich schwach, positiv:

	C	*D*	*E*
ε =	1,9939	2,0049	2,0208
ω =	1,9905	2,0004	2,0163
$\varepsilon - \omega$ =	0,0034	0,0045	0,0045

Diese Kristalle enthalten 21% $Ce_2(MoO_4)_3$ und 24,7% $Y_2(MoO_4)_3$. Wie man sieht, hat die Anwesenheit des Cers die isomorphe Vertretung des Calciums durch das Yttrium stark begünstigt.

Cerowolframat-Bleiwolframat.

Das normale Cerowolframat wurde von Cossa und Zecchini[1]) dargestellt. Die von Cossa erhaltenen Kristalle hat Q. Sella[2]) gemessen und deren Isogonismus mit dem Scheelit festgestellt.

Ich habe das Cerowolframat durch Wechselwirkung zwischen einer wässerigen Lösung von $Na_2WO_4 . 2H_2O$ und einer solchen von $Ce(NO_3)_3 . 6H_2O$ dargestellt.

Das verwendete Natriumwolframat-Dihydrat stammte von Kahlbaum und war wirklich sehr rein, wie der Garantieschein zeigte. Ich fand einige gut ausgebildete Kristalle, welche mich veranlaßten, sie goniometrisch und optisch zu untersuchen, da ja unsere Kenntnisse über die kristallographischen Eigenschaften dieses Salzes ziemlich unvollständig sind. Nur Rammelsberg[3]) und Marignac[4]) haben Messungen an sehr dünnen Blättchen angestellt: optisch ist nichts bekannt.

An den von mir untersuchten Kristallen habe ich die Formen *a*{100}, *b*{010}, *c*{001}, *m*{110}, *p*{112}, *q*{223}, *r*{557}, *o*{111}, *x*{221} festgestellt. *a*, *p*, *q*, *r* sind neu. Die Kristalle sind nach {001} tafelförmig: sie sind aber nicht so dünn wie die von Rammelsberg und Marignac gemessenen, weil sie bis 3 mm Dicke erreichen. An den von den genannten

1) Sul tungstato neutro di cerio. Transunti R. Acc. Lincei, 7. marzo 1880.

2) In A. Cossa, Sui tungstati e molibdati di didimio e di cerio. Rend. R. Acc. Lincei 1886 (4a), **2**, 320.

3) Handbuch der krist. Chemie 1855, 193.

4) Oeuvres complètes **2**, 86.

Forschern beschriebenen Kristallen war {010} gut entwickelt: an den meinigen fehlt diese Form häufig und zeigt, wenn sie anwesend ist, sehr kleine Flächen. {100} kommt häufig vor, aber seine Flächen sind immer sehr untergeordnet. An allen gemessenen Kristallen habe ich {111} und {221} gefunden: {111} herrscht gegenüber {221} immer vor. Die anderen Formen sind auch häufig, nur {557} wurde selten beobachtet.

Aus den zwei Winkeln

(001):(111) = 46° 13′ (Mittel v. 20 Mess. zwischen 46° 4′ u. 46° 26′ schwankend)
(111):($\bar{1}$11) = 68 35 (» » 4 » » 68 33 » 68 38 »)

folgt

$$a:b:c = 0,8013:1:0,6524.$$

	Ber.: (Zambonini):	Gem.: Zambonini:	Marignac:	Rammelsberg:
(110):(1$\bar{1}$0) =	77° 24′	—	77° 20′	78° 2′
(010):(110) =	51 18	51° 20′	—	—
(001):(112) =	27 33	27 24	—	—
(001):(223) =	34 49	34 20 ca. — 34° 41′	—	—
(001):(527) =	36 41	36 37	—	—
(001):(111) =	—	*46 13	46 0	46 16
(001):(221) =	64 24	64 25	64 20	64 26
(111):($\bar{1}$11) =	—	*68 35	—	68 18
(100):(111) =	55 42½	55 42	—	—
(221):(2$\bar{2}$1) =	68 39	—	68 50	69 12
(221):($\bar{2}$21) =	89 27	—	—	89 0

Die spitze, positive Mittellinie fällt mit der c-Achse zusammen: optische Achsenebene parallel {100}. Dispersion stark $\varrho < v$.

An einem Kristall maß ich:

λ =	667	Na	533
$2E$ =	35° 20′	39° 30′	43° 40′

Für das spez. Gewicht von $Na_2WO_4 . 2H_2O$ gibt Davis[1]) 3,23—3,26. Diese Werte sind sicher zu niedrig. An sorgfältig ausgesuchten Kristallen fand ich pyknometrisch 3,50 bei 15° (auf Wasser gleicher Temperatur bezogen).

Kristalle von Cerowolframat wurden durch langsames Erkalten des geschmolzenen Salzes sowie durch Schmelzen des amorphen Salzes mit einem Überschuß von $NaCl$ erhalten. Die letzteren sind sehr glänzend, von sehr blasser hellgrüngelber Farbe, aber sehr klein (gewöhnlich übersteigen sie nicht 0,5 mm in der Richtung der c-Achse). Ich habe nur die Form {111}

---

1) Vgl. Groth, Chemische Kristallographie 2, 365.

mit fast immer gestreiften und zerteilten Flächen beobachtet, welche nur sehr selten genaue Messungen erlauben. An einigen Kriställchen fand ich $(111):(11\bar{1}) = 49^\circ 41'$, $49^\circ 44'$, $49^\circ 47'$. Aus dem Werte $49^\circ 44'$ folgt

$$a : c = 1 : 1{,}5257$$

und $(111):(1\bar{1}1) = 79^\circ 49'$ (gef. $79^\circ 44'$ und $79^\circ 56'$; eine weniger gute Messung ergab $79^\circ 36'$).

Die durch Erkalten des geschmolzenen Salzes erhaltenen Kristalle sind von tiefgrünlichgelber Farbe und zeigen meist nur $\{111\}$. Einige Kristalle aber sind sehr merkwürdig. Oberflächlich betrachtet, scheinen sie die Kombination $\{111\}$, $\{101\}$ zu zeigen, es ist aber leicht zu sehen, daß die scheinbare Form $\{101\}$ eine Bipyramide dritter Ordnung darstellt, deren Symbol $\{313\}$ ist. (Diese Form ist bekanntlich am Scheelit häufig.) Die vorherrschende Bipyramide ist ebenfalls nicht $\{111\}$, sondern eine zu dieser vizinale Bipyramide dritter Ordnung $\{hkh\}$, wie folgende, an zwei Kristallen gemessenen Winkel beweisen:

	1. Kristall	2. Kristall
$(hkh):(\bar{h}kh) =$	$76^\circ 55'$	$76^\circ 45'$
$(h\bar{k}h):(\bar{h}\bar{k}h) =$	—	76 38
$(hkh):(313) =$	25 0	25 4
$(h\bar{k}h):(313) =$	58 16	58 10
$(hkh):(h\bar{k}h) =$	83 15	83 14
$(\bar{h}kh):(\bar{h}\bar{k}h) =$	—	83 26
$(hkh):(\bar{h}\bar{k}h) =$	—	130 57
$(313):(\bar{3}\bar{1}3) =$	—	115 40 [1]
		($116^\circ 15'$ ber. auf Grund von $c = 1{,}5257$)

Ein approximatives Symbol für $\{hkh\}$ könnte $\{14.15.14\}$ sein.

Für das spez. Gewicht von $Ce_2(WO_4)_3$ fand ich 6,77 bei $+16{,}5^\circ$ (auf Wasser gleicher Temperatur bezogen)[2]. Mol.-Gew. $= 1024{,}5$; $V = 151{,}3$. Dieser Wert ist praktisch jenem des tetragonalen Ceromolybdates gleich.

Schmelzpunkt von $Ce_2(WO_4)_3$ 1089°.

Das Bleiwolframat wurde durch Wechselwirkung einer Lösung von Bleinitrat auf eine von $Na_2WO_4 . 2H_2O$ dargestellt. Durch langsames Erkalten des geschmolzenen Salzes kristallisiert es in Kristallaggregaten, welche jenen des *Mo*-Salzes vollkommen identisch sind. Gewöhnlich sind sie weiß oder farblos mit einem schwachen Stich ins Gelblichgraue: einmal aber habe ich solche von hellfleischroter Farbe erhalten. Schmelzpunkt 1125°. Die thermische Analyse hat folgende Resultate gegegeben:

---

1) $(\bar{3}\bar{1}3)$ war nur angenähert meßbar.

2) Der von Cossa und Zecchini gegebene Wert 6,51 ist sicher zu niedrig.

Prozentische Gewichtszusammensetzung		Anfang der Kristallisation	Ende der Kristallisation
$Ce_2(WO_4)_3$	$PbWO_4$		
100	0	1089°	—
90	10	1096	1091°
80	20	1103	1092
70	30	1112	—
60	40	1115	—
50	50	1119	1098
40	60	1122	1108
30	70	1122	1108
20	80	1123	1108
10	90	1125	1110
0	100	1125	—

Man hat also das Verhalten zweier Substanzen, welche im flüssigen und im festen Zustande vollständige Mischbarkeit besitzen. Die reinen Salze sowie die Mischungen lassen in den Abkühlungskurven bis 400° keine Andeutung einer polymorphen Umwandlung erkennen. Die Farbe der Mischkristalle wird mit steigendem Gehalt an $PbMoO_4$ immer heller: jene mit 90% $PbWO_4$ sind von stark hellgelblicher Farbe. Isolierte Kristalle wurden nie beobachtet. Unvollkommene Spaltbarkeit nach {111} und {001}.

Cerowolframat-Calciumwolframat.

Auch für dieses Paar war ich gezwungen, die Mischkristalle aus geschmolzenem $NaCl$ darzustellen. Unter den erhaltenen Kristallen wurden immer die besser ausgebildeten, homogenen, gleich gefärbten ausgesucht.

Ich habe auch einige Untersuchungen am reinen Calciumwolframat angestellt, dessen optische Eigenschaften nur unvollkommen bekannt sind. Alte Bestimmungen von Des Cloizeaux[1]) haben ergeben: $\varepsilon = 1,9345$; $\omega = 1,9185$ (rotes Licht).

Kleine, aber sehr schöne Kristalle von reinem $CaWO_4$ habe ich durch Schmelzen von Na_2WO_4 und $CaCl_2$ (Methode von Manroß) dargestellt. Sie hatten immer bipyramidalen Habitus und zeigten die Formen {111}, {101}, {113}, {131}. Letztere ist ziemlich selten, {113} kommt dagegen nicht selten vor. Genaue Messungen stimmen mit den von mir[2]) 1905 veröffentlichten überein, doch ist das neue Achsenverhältnis

$$a : c = 1 : 1,5300$$

dem älteren vorzuziehen.

1) Vgl. P. Groth, Chemische Kristallographie **2**, 394.

2) Beiträge zur kristallographischen Kenntnis einiger anorganischen Verbindungen. Diese Zeitschr. 1905, **41**, 61.

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel	Ber.
$(111):(11\bar{1})$ =	49°26′—49°52′	9	49°37′	49°36½′
$(111):(1\bar{1}1)$ =	79 47 —80 0	10	79 52	79 51¾
$(101):(111)$ =	39 53 —40 0	5	39 55	39 56
$(111):(113)$ =	—	2	29 16 ca.	29 24
$(111):(131)$ =	—	1	28 17	28 21

Doppelbrechung positiv, stark:

	ω	ε	$\varepsilon-\omega$
$\lambda = 667$ (*W*)[1]	1,9107	1,9263	0,0156
C	1,9124	1,9281	0,0157
*C*50*D* ($\lambda = 623$)	1,9159	1,9321	0,0162
D	1,9200	1,9365	0,0165
$\lambda = 570$ (*W*)	1,9208	1,9375	0,0167
$\lambda = 533$ (*W*)	1,9273	1,9442	0,0169
E	1,9298	1,9368	0,0170
$\lambda = 475$ (*W*)	1,9344	1,9525	0,0181

Wie man sieht, nimmt die Doppelbrechung vom Roten bis zum Violetten regelmäßig zu: die Dispersion ist für den außerordentlichen Strahl stärker als für den ordentlichen.

Eine Mischung von 4 g $Ce_2(WO_4)_3$, 12 g Na_2WO_4 und 18 g $CaCl_2$ wurde zwei Stunden lang bei 1100° erhitzt. Es wurden schöne, hellkanariengelbe Mischkristalle erhalten, welche nach *c* 2 mm erreichen können. Sie enthalten 10,3% $Ce_2(WO_4)_3$.

Gewöhnlich zeigen sie nur {111}: schmale Flächen von {101} sind nicht selten, weniger häufig kommen die sehr kleinen Flächen von {113} vor. Genaue Messungen ergaben:

$$a : c = 1 : 1{,}5315$$

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel	Ber.
$(111):(11\bar{1})$ =	49°28′—49°48′	5	*49°34′	—
$(111):(1\bar{1}1)$ =	79 53 —79 56½	3	79 55	79°53′
$(111):(101)$ =	39 54 —39 59	2	39 56½	39 56½

Die Doppelbrechung ist stark, positiv, doch niedriger als beim reinen $CaWO_4$:

	ω	ε	$\varepsilon-\omega$
C	1,9197	1,9331	0,0134
*C*50*D* ($\lambda = 623$)	1,9225	1,9365	0,0140
D	1,9266	1,9412	0,0146
$\lambda = 570$	1,9294	1,9441	0,0147
E	1,9365	1,9517	0,0152

1) *W* bedeutet Wrattensche Gläser. Für die anderen Bestimmungen wurde ein Monochromator benutzt.

Eine Mischung von 6 g Na_2WO_4, 9 g $CaCl_2$ und 2 g $Ce_2(WO_4)_3$ wurde zwei Stunden lang bei 1100° erhitzt und dann ziemlich langsam erkaltet. Die Verhältnisse der Bestandteile waren dieselben wie im vorigen Versuch, nur waren die absoluten Mengen verschieden. Ich erhielt ein kristallinisches Pulver, welches aus sehr kleinen farblosen Bipyramiden (Scheelit nur Spuren von $Ce_2(WO_4)_3$ enthaltend), einigen rötlichen Körnern (wahrscheinlich ein Cerochlorowolframat) und einigen seltenen, sehr hellgrünlichgelben Kristallen bestand. Diese letzteren Kristalle erreichen, obwohl nur selten, 1 mm in der Richtung der c-Achse: bisweilen vereinigen sie sich zu Gruppen, welche jenen des $CaMoO_4$ ähnlich sind. Sie zeigen {111}, oft mit schmalen Flächen von {101}.

$$a : c = 1 : 1,5391$$

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel	Ber.
$(111):(11\bar{1})$ =	49°15'—49°28'	6	*49°21'	—
$(111):(1\bar{1}1)$ =	79 50 —80 7	4	79 58	79°58'

Die Doppelbrechung ist fast ebenso stark wie am reinen $CaWO_4$:

λ	ω	ε	$\varepsilon-\omega$
599 (W)	1,9191	1,9352	0,0161
570 »	1,9228	1,9393	0,0165
533 »	1,9286	1,9457	0,0171
475 »	1,9360	1,9537	0,0177
453 »	1,946 ca.	1,964 ca.	0,018 ca.

Die beschriebenen Kriställchen waren in zu kleiner Menge vorhanden, um eine quantitative Bestimmung des Cergehaltes zu erlauben. Die für ε und ω gefundenen Werte, verglichen mit jenen des reinen $CaWO_4$ und der oben untersuchten Mischkristalle, zeigen, daß es sich um Mischkristalle handelt, welche ca. 2,5% $Ce_2(WO_4)_3$ enthalten.

Cerophosphat-Bleiphosphat.

Unsere Kenntnis der kristallographischen Eigenschaften des Bleiorthophosphats ist sehr mangelhaft und auf wenige Notizen über die Körner beschränkt, welche man durch fortgesetztes Erhitzen des geschmolzenen Pyromorphits erhalten kann.

G. Rose[1]) zeigte, daß es sich um Kristallaggregate handelt; G. A. Kenngott[2]) glaubte, daß sie bisweilen Rhombendodekaedern, Trapezoedern, Würfeln ähnlich sind. K. Haushofer[3]) erhielt aus den genannten Körnern zahlreiche rhombische oder monokline Blättchen.

---

1) Über die angebliche Kristallisation des Zinkes in Formen des regulären Systems. Pogg. Ann. 58, 294.

2) Mineralogische Notizen. Sitzungsber. Wiener Akad. 1853, 10, 80.

3) Kristallographische Untersuchungen. Diese Zeitschr. 1883, 7, 264.

Man erhält sehr leicht das Bleiorthophosphat in gut ausgebildeten Kristallen durch langsames Erkalten des geschmolzenen Salzes. Die Kristalle sind farblos, durchsichtig, mit starkem, diamantartigem Glanze. Sie zeigen gewöhnlich nur ein hexagonales Prisma, selten mit meist schlecht ausgebildeten Basisflächen. Sie gehören dem trigonalen oder dem hexagonalen System an:

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel
$(10\bar{1}0):(01\bar{1}0)$	$= 59°55'—60°9'$	10	$60°1'$

Optisch einachsig, negativ, ohne Anomalien. Die Doppelbrechung ist stark:

	ω	ε	$\omega-\varepsilon$
B	1,9549	1,9232	0,0317
C	1,9588	1,9261	0,0327
D	1,9702	1,9364	0,0338
E	1,9846	1,9491	0,0355
F	1,9994	1,9618	0,0376

Die Doppelbrechung nimmt beträchtlich vom Roten bis Violetten zu: die Dispersion ist beträchtlicher für ω als für ε.

Leider war es nicht möglich, die wahre Symmetrie der Kristalle des Bleiorthophosphates zu bestimmen, weil alle Versuche, Ätzfiguren mittels Salpetersäure zu erhalten, zu keinem befriedigenden Resultat führten.

Vor mir hat Amadori gefunden, daß das Bleiorthophosphat bei 1006° schmilzt, und daß es bei 782° einen Umwandlungspunkt zeigt. Ich habe gefunden, daß das reine Salz bei 1015° schmilzt, und daß es weder thermisch noch optisch den von Amadori gefundenen Umwandlungspunkt erkennen läßt.

Die Mischbarkeit im festen Zustande des Cerophosphats im Bleiorthophosphat ist sehr beschränkt: schon die Mischungen, welche 5% $CePO_4$ enthalten, lassen eine eutektische Kristallisation bei 1008° erkennen. Die erkaltete Masse zeigt sehr hübsche Büschel von nadelförmigen Kristallen, sowie auch isolierte Kriställchen, beide von goldgelber Farbe: sie enthalten 3% $CePO_4$. Sie stellen hexagonale Prismen dar, die nur selten mit der Basis versehen sind. Sie sind vollkommen homogen, einachsig, negativ. Deutlicher Pleochroismus:

nahezu farblos	in der Richtung der Vertikalachse,
kanariengelb	senkrecht dazu.

Sehr schöne Mischkristalle wurden durch langsames Erkalten von geschmolzenen Massen erhalten, welche 98% $Pb_3(PO_4)_2$ und 2% $CePO_4$ enthielten. Ihre Brechungsexponenten sind folgende:

	λ	ω	ε	$\omega-\varepsilon$
C	656	1,9587	1,9227	0,0360
*C*50*D*	623	1,9634	1,9269	0,0365
	600	1,9675	1,9297	0,0378
D	589	1,9690	1,9322	0,0368
	563	1,9750	1,9379	0,0371
	547	1,9789	1,9408	0,0381
E	527	1,9842	1,9455	0,0387
F		1,9999	1,9600	0,0399

Die Doppelbrechung ist stärker als jene des reinen Bleisalzes: ω ist an diesem und an den Mischkristallen mit 2% $CePO_4$ nahezu identisch, während ε an den letzteren kleinere Werte zeigt. In der Dispersion von ε findet eine deutliche Anomalie zwischen dem gelben und dem grünen Teil des Spektrums statt.

Cerhaltige Apatite.

1846 fand Wöhler[1]), daß der Arendaler Apatit sehr kleine Kriställchen eines Cerophosphates enthält, welches er Kryptolith nannte: erst viel später erkannte Mallard[2]) die Identität des Kryptoliths mit dem Monazit. Zwei Jahre später entdeckte Th. Scheerer[3]), daß die Apatite der Augit-Syenitgänge des südlichen Norwegen sogar 5% Ce_2O_3 enthalten; dieser rührt nicht vom Kryptolith her, weil die mikroskopische Prüfung seine Abwesenheit zeigte: *Ce*-haltig erwiesen sich auch die vollkommen durchsichtigen Kristalle.

Es ist daher ein Verdienst Scheerers, die Anwesenheit des Ceriums in den Apatiten entdeckt zu haben.

Die späteren Forscher haben meist nur sehr kleine Mengen von Cermetallen in den Apatiten gefunden. So fand R. Weber[4]) Spuren von *Ce* und *Y* im Apatit von Snarum, De Luna[5]) solche von *Ce* in den Kristallen von Jumilla; A. Cossa[6]) erkannte die Metalle der Cergruppen in 26 Apatiten. Vor einigen Jahren[7]) stellte ich die Anwesenheit des *Pr* im Apatit des Syenits der Gegend von Biella fest.

---

1) Über den Kryptolith. Pogg. Ann. 1846, **67**, 424.

2) Sur la cryptolite. Bull. soc. minér. de France **10**, 236.

3) Nyt Mag. for Naturv. 1848, **5**, 308. Ich habe nur, was Brögger (diese Zeitschr. 1890, **16**, 70) erwähnt, gelesen, weil jene Zeitschrift hier in Turin nicht zu finden ist.

4) Analyse des Apatits von Snarum. Pogg. Ann. 1851, 306.

5) Sur un gisement de phosphate de chaux etc. Compt. rend. 1866, **63**, 220.

6) Diffusione dei metalli della cerite. Ricerche chim. e microscopische, S. 272.

7) Über die Drusenmineralien des Syenits der Gegend von Biella. Diese Zeitschr. 1905, **40**, 223.

Cossa betrachtete seine Resultate als einen Beweis der isomorphen Vertretbarkeit der Cermetalle mit dem Calcium, sowie der Zweiwertigkeit des Ceriums. Es ist aber zu bemerken, daß man aus der Anwesenheit minimaler Spuren eines Elementes in einem Mineral Schlußfolgerungen von solcher Tragweite nicht ziehen kann, weil viele Elemente in sehr kleinen Mengen in den verschiedensten Mineralien und Substanzen gefunden worden sind. Es genügt zu erwähnen, daß Crookes[1]) das Yttrium spektroskopisch in vielen Mineralien entdeckt hat, welche die verschiedensten Elemente enthalten.

Selbst die Versuche Scheerers haben vom quantitativen Standpunkt aus nur einen relativen Wert, weil er für die durchsichtigen Kristalle nur sagt, daß sie *Ce*-haltig sind, während die *Ce*-reichsten nach Scheerer und Brögger Zonen einer an Cerium reichen, braunen Substanz erkennen lassen, so daß die Möglichkeit vorliegt, daß die hohen Ce_2O_3-Werte, welche Scheerer gefunden hat, wenigstens zum Teil von dieser Substanz herrühren.

Vor wenigen Jahren wurde von G. Flink bei Narsarsuk ein Apatit gesammelt, welcher nach Mauzelius 3,36% Y_2O_3 usw. und 1,52% Ce_2O_3 usw. enthält: es scheint dieses einen sicheren Fall von Mischkristallbildung zwischen Fluorapatit und Yttrium(Cerium)phosphat darzustellen, obwohl der Beweis der Homogenität des analysierten Materials nicht vollkommen ist, zumal die Kristalle undurchsichtig und emailähnlich sind.

Nur synthetische Versuche konnten über die Frage Klarheit bringen.

Für meine Versuche habe ich dem Chlorapatit den Vorzug gegeben, weil er viel leichter und schon bei niedriger Temperatur kristallisiert als die Fluorverbindung.

1,37 g $Ca_3(PO_4)_2$ und 3 g $CaCl_2$ wurden bis zur Temperatur von 1150° erhitzt und dann ziemlich langsam erkalten gelassen. Durch Auslaugen mit Wasser habe ich sehr schöne, prismatische Kriställchen isoliert, welche in der Richtung der Hauptachse 1,5 mm erreichen, während ihre größte Dicke 0,2—0,3 mm beträgt. Sie sind durchsichtig, stark glänzend. Die einzelnen Kriställchen erscheinen farblos; sind dagegen viele vereinigt, so zeigen sie eine sehr schwache grünliche Färbung. Beobachtete Formen: $\{10\bar{1}0\}$ vorherrschend, $\{11\bar{2}0\}$ mit sehr schmalen Flächen, $\{10\bar{1}1\}$. Die Flächen von $\{10\bar{1}0\}$ sind fast immer geätzt: ein Flächenpaar herrscht gewöhnlich vor. Doppelbrechung ist negativ, sehr schwach (0,0008 *Na* mit dem Babinetschen Kompensator bestimmt). Spez. Gew. 3,14 (bei + 20 *C* nach der Schwebemethode ermittelt).

Größere Kristalle habe ich durch sechsstündiges Erhitzen bei 1100 einer Mischung von 4 g $Ca_3(PO_4)_2$ und 9 g $CaCl_2$ erhalten. Durch Aus-

---

[1]) Etudes spectroscopiques sur la matière radiante. Nouvelle méthode d'analyse spectrale. Ann. chim. phys. 1884 (6), **3**, 195.

laugen der geschmolzenen Masse mit Wasser wurden zahlreiche, dünne, farblose Nädelchen erhalten, welche die letzte, schnelle Bildung darstellen, sowie viele dicke Kristalle, welche sich langsam während des Verdunstens eines Teils des Calciumchlorids gebildet haben. Diese Kristalle können bis 2,5 mm Länge, 1,5 mm Breite und 1 mm Dicke erreichen. Die kleineren sind farblos und glänzend, die größeren von leichter himmelblauer Farbe. Sie sind meist zu beiden Enden der c-Achse gut begrenzt und zeigen nur die Formen $\{10\bar{1}0\}$ und $\{10\bar{1}1\}$.

Aus dem Winkel $(0001):(10\bar{1}1) = 50^\circ 54'$ folgt

$$a:c = 1:0{,}7038.$$

Nahezu identische Werte für $(0001):(10\bar{1}1)$ haben Manroß[1]) $(50^\circ 53')$ sowie F. K. Cameron und W. J. Mc Caughey[2]) $(50^\circ 56')$ erhalten.

Die Doppelbrechung ist sehr schwach, etwas schwankend. Zonarstruktur ist bisweilen anwesend: der Kern der Krisalle zeigt häufig eine etwas stärkere Doppelbrechung als der Rand (so z. B. in einem Fall 0,0010 resp. 0,0006 für Na-Licht). Es gibt auch Kristalle, an welchen die Doppelbrechung von einem Ende der c-Achse zu dem anderen deutlich abnimmt (an einem Kristall wurde gemessen: $(\omega - \varepsilon)_{Na} = 0{,}0009$ am einen Ende, 0,0006 am andern Ende der c-Achse).

An einem Prisma mit brechendem Winkel von $29^\circ 45'$ habe ich gemessen:

	B	C	D	E	F
$\omega =$	1,6642	1,6650	1,6668	1,6706	1,6747

Diese Werte stimmen mit früheren Versuchen vollständig überein[3]).

Ich habe den Chlorapatit auch mit der Methode Forchhammers, d. h. durch Schmelzen von Tricalciumphosphat mit $NaCl$ dargestellt. Eine Mischung von 2 g $Ca_3(PO_4)_2$ und einem Überschuß von $NaCl$ wurde 5 Stunden lang auf einem großen Mecker-Brenner erhitzt. Im Innern des Platintiegels war die Temperatur nicht höher als 900°. Durch Auslaugen wurde ein kristallinisches Pulver erhalten, welches aus kurzen und stark verlängerten hexagonalen Kriställchen besteht. Diese Kriställchen zeigen die Kombination $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, manchmal habe ich auch schmale Flächen von $\{21\bar{3}0\}$ beobachtet.

Alle diese Kristalle sind von den oben beschriebenen ganz verschieden: sie besitzen nämlich eine viel stärkere negative Doppelbrechung, welche zwischen 0,0058 und 0,0050 (Na-Licht) schwankt. Als Mittelwert zahlreicher

---

1) Versuche über die künstliche Darstellung kristallisierter Mineralien. Ann. der Chemie und Pharm. 1852, **82**, 383.

2) Apatite and Spodissite. Journ. phys. chem. 1911, **15**, 463.

3) $\omega_{Na} = 1{,}666$ Cameron u. Mc Caughey
$= 1{,}6667 \pm 0{,}002$ Nacken.

Messungen habe ich $(\omega-\varepsilon)_{Na} = 0{,}0053$ gefunden. Die Doppelbrechung ist höher als jene des Fluorapatits (0,003). Zahlreiche Versuche haben immer zu demselben Resultat geführt: manchmal habe ich auch einige Kriställchen mit etwas niedrigerer Doppelbrechung beobachtet, welche sich dem früher beschriebenen Chlorapatit nähern.

Einige Chlorbestimmungen zeigten, daß der mit der Methode Forchhammers dargestellte Apatit eine kleinere Menge Chlor enthält, als die Formel $3\,Ca_3(PO_4)_2 . CaCl$ verlangt. Eine vollständige Analyse ergab[1]):

PO_4	56,52	0,595		4,34
Ca	37,19	0,928	0,962	7,03
Na_2	1,56	0,034		
Cl	4,85	0,137		1
	100,12			

Aus der Analyse folgt die Formel

$$4{,}34\,[Ca_3(PO_3)_2] . CaCl_2 .$$

Aus den Versuchen von Manroß, H. Sainte Claire Deville und Caron, Debray und Ditte, sowie aus den jüngeren von Nacken über die Apatite und von Amadori über die Pyromorphite geht klar hervor, daß die Verbindungen, welche zur Apatitgruppe gehören, der Formel $3\,R_3^{\cdot\cdot}X_2O_8 . R^{\cdot\cdot}X_2^{\cdot}$ ($R^{\cdot\cdot} = Ca, Sr, Ba, Pb$; $X = P, As, V$; $X^{\cdot} = Cl, Br, J, F$) entsprechen. Beim Chlor- und Fluorapatit beobachtete Nacken keine Andeutung einer Mischbarkeit des Doppelsalzes mit seinen Komponenten: Amadori und Viterbi[2]) haben in zahlreichen natürlichen Pyromorphiten das feste Verhältnis 3 : 1 beobachtet.

Meine Analyse des künstlichen Chlorapatits zeigt aber, daß es möglich ist, Apatite mit einem niedrigeren Chlorgehalte darzustellen, so daß die Fähigkeit der Verbindung $3\,Ca_3(PO_4)_2 . CaCl_2$, mit $Ca_2(PO_4)_2$ feste Lösungen zu bilden, außer Zweifel steht.

Es ist zu bemerken, daß auch sehr genaue Apatitanalysen zu demselben Resultate führen. Bekannt ist, daß nach den Studien Voelkers, Hoskins-Abrahalls, Groths, Carnots, Tschirwinskys, Schallers, Rogers und Brauns als Apatitformel $3\,Ca_3(PO_4)_2 . Ca\,(O, Cl_2, F_2, (HO)_2, CO_3, SO_4)$ zu schreiben ist. Auch ist sicher, daß zahlreiche Apatite das Verhältnis 3 : 1 zeigen; betrachten wir aber die Analysen der Apatite von Minot (J. E. Wolff), Epprechstein und Luxullian (K. Walter), sowie von Ceylon (P. Jannasch und J. Locke), so erhält man folgende Formeln:

---

1) P_2O_5 42,24, CaO 52,03, Na_2O 2,11, Cl 4,85, Sa. = 101,23 — O äq. Cl_2 1,09 = 100,14.

2) Sulla composizione delle piromorphiti. Memorie R. Acc. Lincei 1914 (5a), **10**, 368.

$3,50\ [Ca_3(PO_4)_2].CaX_2.0,5\ CaO$ Minot
$3,44\ .CaX_2.0,6\ CaO$ Epprechtstein
$3,26\ .CaX_2.0,56\ CaO$ Luxullian
$3,16\ .CaX_2.0,56\ CaO$ »
$3,52\ .CaX_2.1,12\ CaO$ Ceylon.
$X = Cl, F, (OH)$.

Die Unterschiede vom theoretischen Verhältnis 3 : 1 sind zu beträchtlich, um durch die gewöhnlichen analytischen Fehler erklärt zu werden.

Kommen wir nun zu den Ce-haltigen, künstlichen Chlorapatiten!

Ich habe zahlreiche Versuche ausgeführt. Zuerst habe ich wechselnde Mengen von Calcium- und Cerophosphat mit $NaCl$ gemischt, fünf Stunden lang auf einem großen Mecker-Brenner erhitzt. Die gewonnenen Kristalle enthalten nur Spuren von Cer.

Ich habe daher die zwei Phosphate mit einem Überschuß von Calciumchlorid geschmolzen. Die gebildeten Chlorapatite erwiesen sich Ce-haltig: es wurde festgestellt, daß die Versuchsbedingungen einen bedeutenden Einfluß auf den Ce-Gehalt der Kristalle ausüben.

1,37 g $Ca_3(PO_4)_2$, 0,08 g $CePO_4$ und 3 g $CaCl_2$ wurden bis 1150° erhitzt und dann langsam abgekühlt. Nach einer Stunde betrug die Temperatur der Masse nur 200°. Durch Auslaugen wurde ein kristallinisches Pulver isoliert, welches aus winzigen Chlorapatitkristallen $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, einigen wenigen tafelförmigen Kriställchen von Chlorospodiosit und aus sehr kleinen, schlecht ausgebildeten Monazitkriställchen bestand. Es waren auch einige nadelförmige, prismatische Chlorapatitkristalle anwesend, welche gegen 2 mm Länge erreichen. Beobachtete Formen $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$. Sie sind optisch einachsig, negativ: die Doppelbrechung beträgt nur 0,0005. Spez. Gewicht 3,165 (nach der Schwebemethode bei + 20° bestimmt). Diese Kristalle sind vollkommen wasserhell und homogen und enthalten 1 % $CePO_4$.

Um diese Nadeln in größerer Anzahl darzustellen, wurde der Versuch mit der vierfachen Substanzmenge wiederholt. 5,48 g $Ca_3(PO_4)_2$, 0,8 g $CePO_4$ und 12 g $CaCl_2$ wurden bis 1200° erhitzt und dann abgekühlt. Es wurde eine große Anzahl von farblosen, stark glänzenden Chlorapatitnadeln isoliert, welche eine Doppelbrechung von 0,001 zeigen. Die Analyse ergab 1,6 % $CePO_4$.

Dieselbe Zusammensetzung besitzen Kristalle, die aus einer, wenige Minuten lang auf 1400° erhitzten Mischung von 1,37 g $Ca_3(PO_4)_2$, 0,49 g $CePO_4$ und 3 g $CaCl_2$ erhalten wurden. Es handelt sich um schwach veilchenfarbige, dünne Nadeln, welche eine Länge von 1,5 mm erreichen und von sehr kleinen, kurzen Apatitkristallen sowie von unvollkommen kristallisiertem Cerophosphat begleitet sind. Sie zeigen nur die Formen

$\{10\bar{1}0\}$ und $\{10\bar{1}1\}$: die Flächenwinkel des hexagonalen Prismas weichen oft beträchtlich von 60° ab. An einem Kristall wurden folgende Werte beobachtet: 60° 20′; 59° 48′; 60° 0′; 59° 43′; 60° 8′. Die negative Doppelbrechung ist 0,001. Für ω maß ich an einem Kriställchen:

	rotes Glas	*Na*	grünes Glas
$\omega =$	1,6649	1,6672	1,6707

Diese Werte sind mit denen des reinen Chlorapatits nahezu identisch, was zeigt, daß die Anwesenheit einer kleinen Menge Cerophosphat die optischen Eigenschaften des Chlorapatits nur sehr wenig beeinflußt.

Das spez. Gewicht steht jenem des reinen Chlorapatits ganz nahe: die schwersten, sehr zahlreichen Nadeln besitzen ein spez. Gew. von 3,166, während andere Kriställchen etwas leichter sind und sich mehr dem Chlorapatit nähern. Die Schwankungen im spez. Gewicht zeigen, was übrigens natürlich ist, daß der Gehalt an Cerophosphat etwas wechselt.

Zahlreiche andere Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß wechselnde Mengen von $Ca_3(PO_4)_2$, $CePO_4$ und $CaCl_2$ bis 1200°—1400° erhitzt und dann langsam erkaltet wurden. Alle Versuche haben zur Bildung von Chlorapatitnadeln mit einem kleinen Cergehalt geführt. Es wurde nie möglich, die sehr kleinen, kurzen Kriställchen zu analysieren, weil ihre innige Verwachsung mit dem undeutlich kristallisierten Cerophosphat die Isolierung reinen Materials hinderte.

Ich habe daher versucht, *Ce*-reichere Kristalle durch langsames Kristallisieren bei hoher Temperatur aus einer Lösung von Calcium- und Cerophosphat in geschmolzenem Calciumchlorid zu erhalten.

Eine Mischung, welche ursprünglich 3 g $Ca_3(PO_4)_2$, 2 g $CePO_4$ und 6 g $CaCl_2$ enthielt, wurde 6 Stunden lang bei 1100° erhitzt. Nach der Behandlung der erkalteten Masse mit Wasser wurde ein kristallinisches Pulver isoliert, welches aus größeren und kleineren Körnern besteht. Die ersten wurden mit einem Sieb getrennt. Es handelt sich um dicke, glänzende Chlorapatitkristalle $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, welche 0,2—0,3 mm lang und etwas weniger dick sind (Länge : Breite gewöhnlich = 1 : 0,7). Sie sind etwas grau und von emailartigem Aussehen. Doppelbrechung $\omega - \varepsilon = 0{,}004$. An einem durchsichtigen Kristall, welcher zu den *Ce*-ärmeren gehörte, fand ich:

$\lambda =$	667	570	533	475	453
$\omega =$	1,6669	1,6703	1,6746	1,6773	1,684 ca.

Diese Werte sind deutlich höher als jene, welche am reinen und am schwach *Ce*-haltigen Chlorapatit gefunden wurden. Auch das spez. Gewicht ist höher: wenige Kriställchen zeigen einen Wert von 3,3, sehr zahlreiche dagegen 3,278; die leichtesten, selteneren lieferten einen Wert von nur 3,18.

Die an gereinigtem Material ausgeführte Analyse ergab einen Gehalt von 8% $CePO_4$. Der bedeutende Gehalt an Cerophosphat ist sehr leicht zu erkennen. Wird das Cerophosphat erhitzt, so wird es gelb, um nach dem Erkalten wieder weiß zu werden. Der reine und der schwach *Ce*-haltige Chlorapatit zeigen diese Erscheinung nicht, während die Kristalle mit 8% $CePO_4$ alle ziemlich intensiv gelb erscheinen, wenn sie erhitzt werden.

Die dicken, stark *Ce*-haltigen Kristalle sind von nadelförmigen, farblosen, durchsichtigen Kristallen begleitet, welche sehr schwach *Ce*-haltig und jenen in den früher beschriebenen Versuchen dargestellten ähnlich sind, wie aus der Bestimmung von ω hervorgeht:

$\lambda =$	667	599	570	533	475	453
$\omega =$	1,6639	1,6653	1,6675	1,6702	1,6735	1,677 ca.

Bei einem anderen Versuch erhitzte ich während 24 Stunden bei 1100° eine Mischung von 2 g $CePO_4$, 3 g $Ca_3(PO_4)_2$, 6 g $CaCl_2$. Als Hauptprodukt der Reaktion bildete sich ein stark *Ce*-haltiger Chlorapatit in dicken, bläulichgrauen, emailartigen, wenig durchsichtigen Kristallen $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$. Sie sind meist nicht gut ausgebildet und enthalten 13% $CePO_4$. Auf einem Platinblech erhitzt, werden sie sofort gelb; die Farbe ist intensiver als bei den Kristallen mit 8% $CePO_4$. Es bildeten sich auch einige nadelförmige Kriställchen $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, welche nach der Hauptachse bis 3 mm erreichen; die Dicke übersteigt 0,2 mm nicht. Sie sind farblos und durchsichtig, wie jene der vorhergehenden Versuche, ihr *Ce*-Gehalt ist aber sicher größer, wie es aus der Tatsache hervorgeht, daß sie beim Erhitzen deutlich gelblich werden. Ihre kleine Menge verhinderte, die Analyse auszuführen: die Bestimmung von ω bestätigte, daß der Cergehalt größer ist als bei den durchsichtigen Nadeln der vorigen Versuche:

	C	*D*	*E*
$\omega =$	1,666	1,6691	1,673
$\varepsilon =$	1,665	1,6681	1,672

Didymhaltige Chlorapatite und Chlorspodiosite.

In den Versuchen, welche ich zur Darstellung von *Ce*-haltigen Chlorapatiten ausgeführt habe, bemerkte ich fast immer die Bildung kleiner Mengen von Chlorspodiosit $Ca_3(PO_4)_2 . CaCl_2$. Wird aber das Cerophosphat durch das Didymphosphat ersetzt, so wird die Bildung des Chlorspodiosit wesentlich erleichtert, und der Apatit kann auch fast vollständig fehlen, obwohl das Verhältnis $Ca_3(PO_4)_2 : CaCl_2$ ohne äußere Einflüsse zur Bildung des Chlorapatits führen würde. Ich werde kurz über die Resultate meiner Versuche berichten.

1,37 g $Ca_3(PO_4)_2$, 0,1 g $DiPO_4$ und 3 g $CaCl_2$ wurden bei 1180° erhitzt und dann erkalten gelassen. Diese Mischung entspricht vollkommen jener mit $CePO_4$ welche S. 276 besprochen wurde. Neben zahlreichen, bis 1,5 mm langen Apatitnadeln erhielt ich eine große Menge gut ausgebildeter Chlorspodiosite, die nach {001} tafelig sind und in den Richtungen von a und b $\frac{3}{4}$ mm erreichen. Außerdem bildete sich ein kristallinisches Pulver, bestehend aus winzigen Chlorspodiositkriställchen, Apatit und Körnern von Didymphosphat.

Die Chlorapatitnädelchen sind durchsichtig und farblos: das spez. Gewicht schwankt zwischen 3,135 und 3,170. Sie wurden sorgfältig isoliert und erwiesen sich als didymhaltig: der Gehalt an $DiPO_4$ beträgt 3%. Die optischen Eigenschaften sind jenen des reinen Chlorapatites sehr ähnlich.

Bei einem zweiten Versuch wurden 1,37 g $Ca_3(PO_4)_2$, 0,2 g $DiPO_4$ und 12 g $CaCl_2$ bis 1000° erhitzt und dann abgekühlt. Aus der Oberfläche der geschmolzenen Masse wurden zahlreiche, schwach violettfarbige Chlorspodiositkristalle isoliert, welche mit einem Spektroskop die Absorptionsbande des Neodyms im Gelb leicht erkennen lassen. Sie sind vollkommen homogen, und daher ist am Ersatz einer kleinen Calciummenge durch Didym nicht zu zweifeln. Die Didymmenge wurde nicht bestimmt, weil das zur Verfügung stehende Material ungenügend war.

Diese Kristalle sind immer tafelförmig, entweder nach der Basis oder nach einem Flächenpaar des Prismas {110}. Beobachtete Formen: {001}, {110}, {010}; letztere ist häufig, aber untergeordnet. Parallel {010} findet eine Spaltbarkeit oder leichte Trennbarkeit statt. Die Winkelwerte sind ziemlich schwankend:

	Grenzen der Messungen	Anzahl	Mittel
$(110):(1\bar{1}0)$	$= 95°40'—97°47'$	9	$96°42'$
$(010):(110)$	$= 41\ \ 4—42\ \ 2$	2	$41\ \ 33$

Optische Orientierung: $a = \mathfrak{a}$; $b = \mathfrak{b}$; $c = \mathfrak{c}$. Ebene der optischen Achsen parallel (010): spitze Mittellinie auf (001) senkrecht. $2E$ ist groß: die Dispersion stark $\varrho < v$. Auf (001) beträgt die Doppelbrechung $\beta - \alpha$ 0,0118. Mit einem natürlichen Prisma $(010):(\bar{1}\bar{1}0)$ maß ich:

	rotes Glas	*Na*	grünes Glas	blaues Glas
$\gamma =$	1,665	1,6672	1,672	1,676

Am reinen Chlorspodiosit ist $\beta - \alpha = 0{,}0110$ (Mittel von fünf Bestimmungen, zwischen 0,0107 und 0,0113 schwankend.

Endlich erhitzte ich 3 g $Ca_3(PO_4)_2$, 2 g $DiPO_4$ und 6 g $CaCl_2$ sechs Stunden lang bei 1100°: die Versuchsbedingungen waren jene, welche zur Bildung des Chlorapatits mit 8% $CePO_4$ führten. Das Resultat war aber

ganz verschieden. Das Produkt der Reaktion bestand, nach dem Auslaugen mit Wasser, aus kristallinischen Körnern von Didymphosphat und vor allem aus Chlorspodiosittäfelchen: der Chlorapatit fehlte fast vollständig (ich fand nur wenige Nadeln). Der Chlorspodiosit enthält 9% $DiPO_4$: er bildet sehr dünne Täfelchen nach der Basis, die von {110} und bisweilen auch von {010} begrenzt sind.

Yttriumhaltiger Chlorapatit.

Ich habe einen einzigen Versuch ausgeführt. 3 g $Ca_3(PO_4)_2$, 0,7 g YPO_4 und 6 g $CaCl_2$ wurden während 15 Stunden bei 1100° ca. erhitzt. Nach der Behandlung mit Wasser verblieb ein kristallinisches Pulver, welches gesiebt wurde und weiße, etwas gelbliche, dicke Apatitkristalle lieferte. Sie sind von sehr winzigen, goldgelben, nicht untersuchten Kriställchen sowie von durchsichtigen, farblosen Chlorapatitkristallen begleitet, welch letztere immer nach einem Flächenpaar von {10$\bar{1}$0} tafelförmig ausgebildet sind und nach der c-Achse etwa 1 mm messen. Sie zeigen nur die Kombination {10$\bar{1}$0}, {10$\bar{1}$1}. Diese Kristalle waren für eine Analyse ungenügend: die Bestimmung von ω bewies aber, daß sie yttriumhaltig sind:

$\lambda =$ 667	570	533	475	453
$\omega =$ 1,666	1,669	1,671	1,675	1,680

Diese Werte sind deutlich höher als jene des reinen Chlorapatits. Für den Winkel (10$\bar{1}$1) : (10$\bar{1}$1) fand ich als Mittel zweier sehr übereinstimmender Messungen 50° 58′, 50° 54′ am reinen Chlorapatit.

Die kleineren, dicken, gelblichen Kriställchen wurden mit Methylenjodid gereinigt. Die an mikroskopisch reinem Material ausgeführte Analyse ergab einen Gehalt an YPO_4 von 6,3%.

Zweiter Teil.

Allgemeine Betrachtungen.

Die im ersten Teil der vorliegenden Abhandlung besprochenen Versuche haben mit Sicherheit ergeben, daß die Verbindungen der seltenen Erden, auch die einfachsten, die Fähigkeit besitzen, mit den entsprechenden Verbindungen des *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Pb* homogene Mischkristalle zu bilden. Die Grundfrage meiner Arbeit ist daher bejahend zu beantworten.

Die Resultate der unternommenen Versuche sind in folgender Tabelle vereinigt:

Verbindungen	Untersuchungsmethode	Resultat
$BaCl_2 - CeCl_3$	Kristallisation aus gemischten wässerigen Lösungen	Kristalle vom Typus des $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, bis 2,19% $CeCl_3$ enthaltend.
$Ca(NO_3)_2 - Y(NO_3)_3$	Ebenso	Kristalle vom Typus des $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ mit bis 2,2% $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.
$Sr(NO_3)_2 - Y(NO_3)_3$	»	Kristalle vom Typus des $Sr(NO_3)_2$ mit höchstens 0,86% $Y(NO_3)_3$.
$PbSO_4 - Di_2(SO_4)_3$	Kristallisation aus warmer konz. Schwefelsäure	Keine Mischbarkeit.
$BaSO_4 - Di_2(SO_4)_3$	Ebenso	Keine Mischbarkeit.
$PbMoO_4 - Ce_2(MoO_4)_3$	Thermische Analyse	Mischkristalle, welche bis 77—78% $Ce(MoO_4)_3$ enthalten.
$PbMoO_4 - La_2(MoO_4)_3$	Ebenso	Vollständige Mischbarkeit.
$PbMoO_4 - Di_2(MoO_4)_3$	»	» »
$PbMoO_4 - Pr_2(MoO_4)_3$	»	» »
$PbMoO_4 - Nd_2(MoO_4)_3$	»	» »
$PbWO_4 - Ce_2(WO_4)_3$	»	» »
$PbMoO_4 - Y_2(MoO_4)_3$	»	Sehr geringe Mischbarkeit.
»	Kristallisation aus geschmolzenem $NaCl$	Mischkristalle mit 13,6% $Y_2(MoO_4)_3$.
$CaMoO_4 - Ce_2(MoO_4)_3$	Ebenso	Mischkristalle mit höchstens 59,1% $Ce_2(MoO_4)_3$.
$CaMoO_4 - Di_2(MoO_4)_3$	Kristallisation aus geschmolzenem $NaCl$	Mischkristalle mit 38,8% $Di_2(MoO_4)_3$.
$CaMoO_4 - La_2(MoO_4)_3$	Ebenso	Mischkristalle, welche bis 58% $La(_2MoO_4)_3$ enthalten.
$CaMoO_4 - Y_2(MoO_4)_3$	»	Mischkristalle mit 4,7% $Y_2(MoO_4)_3$.
$CaMoO_4 - Y_2(MoO_4)_3 - Ce_2(MoO_4)_3$	»	Mischkristalle mit 24,7% $Y_2(MO_4)_3$ und 21% $Ce_2(MoO_4)_3$.
$SrMoO_4 - Ce_2(MoO_4)_3$	»	Mischkristalle mit 39,7% $Ce_2(MoO_4)_3$.
$SrMoO_4 - La_2(MoO_4)_3$	»	Mischkristalle mit 37,5% $La_2(MoO_4)_3$.
$BaMoO_4 - La_2(MoO_4)_3$	»	Mischkristalle mit 13,1% $BaMoO_4$.
$CaWO_4 - Ce_2(WO_4)_3$	Kristallisation aus geschmolzenen Mischungen von $Ce_2(WO_4)_3$, $CaCl_2$ und Na_2WO_4	Mischkristalle mit 10,3% $Ce(WO_4)_3$.
$Pb_3(PO_4)_2 - CePO_4$	Schmelzen und langsames Kristallisierenlassen	Mischkristalle vom Typus des $Pb_3(PO_4)_2$ mit 3% $CePO_4$.
$Ca_3(PO_4)_2 - CePO_4 - CaCl_2$	Ebenso	Chlorapatit mit bis 13% $CePO_4$.
$Ca_3(PO_4)_2 - DiPO_4 - CaCl_2$	»	Chlorapatit mit 3% $DiPO_4$. Chlorospodiosit mit 9% $DiPO_4$.
$Ca_3(PO_4)_2 - YPO_4 - CaCl_2$	»	Chlorapatit mit 6% YPO_4.

Wie man sieht, ist die Mischbarkeit bald vollständig, bald sehr ausgedehnt, bald sehr beschränkt[1]. Nur bei den Salzpaaren $PbSO_4 - Di_2(SO_4)_3$ und $BaSO_4 - Di_2(SO_4)_3$ wurden keine Mischkristalle erhalten: es wurde aber schon auf die wahrscheinlichen Ursachen hingewiesen, welche unter den obwaltenden Versuchsbedingungen die Bildung von Mischkristallen verhindern. Es ist möglich, daß die Mischkristalle der genannten Sulfate unter Anwendung geeigneter Versuchsbedingungen sich bilden können. Tatsächlich haben die von mir ausgeführten Versuche bewiesen, daß die Versuchsbedingungen einen beträchtlichen Einfluß ausüben nicht nur auf die Zusammensetzung, sondern auch auf die Bildung der Mischkristalle. Es genügt zu erwähnen, daß das Bleimolybdat, wenn geschmolzen und schnell kristallisiert, eine äußerst geringe Mischbarkeit mit dem Yttriummolybdat zeigt; findet dagegen die Kristallisation langsam aus einer Lösung der Bestandteile in schmelzendem $NaCl$ statt, so ist es möglich, Mischkristalle zu erhalten, welche an $Y_2(MoO_4)_3$ ziemlich reich sind. Anderseits kann man aus einer Lösung der Bestandteile in $NaCl$ Calciummolybdatkristalle erhalten, welche höchstens 60% Cerium- oder Lanthanmolybdat enthalten, während es wahrscheinlich ist, daß man durch Kristallisierenlassen der geschmolzenen Molybdate, wenigstens im Falle des Lanthansalzes, eine vollständige Mischkristallreihe bekommt.

Der Einfluß, welchen die absoluten Substanzmengen sowie die mehr oder weniger fortgesetzte Erhitzung auf die Zusammensetzung der Mischkristalle ausüben, wurde auch bei der künstlichen Darstellung der Ce-haltigen Chlorapatite, der Ce-haltigen Scheelite und des Salzpaares $Ce_2(MoO_4)_3 - PbMoO_4$ festgestellt.

Diese Beobachtungen bieten ein gewisses Interesse für die experimentelle Minerogenesis, weil sie neue Belege für die enorme Verwickelung der Mineralienbildung liefern, die von zahlreichen Faktoren beeinflußt werden kann, welche wir in unserem Laboratoriumsversuche ganz unberücksichtigt lassen, so daß die Resultate unserer Experimente nur mit großer Vorsicht auf die Bildung der Mineralien in der Natur auszudehnen sind.

Die erwähnten Beobachtungen zeigen auch, daß man die Resultate der thermischen Analyse von Systemen mit zwei oder mehr Bestandteilen nicht ohne weiteres verallgemeinern kann. Tammann und andere Fachgenossen, welche die thermische Analyse angewendet haben, versäumten nie

---

1) Man muß nicht vergessen, daß nur die Versuche, welche mittels der thermischen Analyse ausgeführt wurden, als vollständig zu betrachten sind. Die anderen sind unvollkommen, weil nur wenige oder selbst ein einziger Versuch ausgeführt wurde, so daß die Resultate genügen, um die Mischbarkeit im festen Zustande festzustellen, nicht aber ausreichen, um die Frage vom quantitativen Standpunkte aus vollständig zu lösen. Dieses hat aber nur geringe Wichtigkeit, weil, wie wir sehen werden, die Zusammensetzung der Mischkristalle von den Bildungsbedingungen stark beeinflußt wird.

zu bemerken, daß die aus der thermischen Analyse über die Bildung oder Nichtbildung von Mischkristallen gezogenen Schlüsse nur für die speziellen experimentellen Bedingungen der betreffenden Versuche gültig waren. Andere Forscher haben diesen nötigen Vorbehalt leider nicht gemacht und die Resultate der thermischen Analyse als den allgemeinsten Ausdruck des Verhaltens zweier Substanzen betrachtet. Solche Resultate wurden selbst auf die Zusammensetzung von Mineralien angewendet, welche sich sicher unter ganz anderen Bedingungen als jene der thermischen Analyse gebildet haben.

Doch ist schon seit langem bekannt, daß die Erkaltungsgeschwindigkeit nicht nur die Zusammensetzung, sondern selbst die Bildung der Mischkristalle beeinflußt. Ein typisches Beispiel ist vom Salzpaare *NaCl—CuCl* gegeben. Sandonnini[1]) und De Cesaris[2]) haben aus der thermischen Analyse auf eine ziemlich bedeutende Mischbarkeit geschlossen, während sie nach Korreng[3]) so klein ist, daß es ihm unmöglich war, sie zu bestimmen. Die einzige wahrscheinliche Erklärung ist die von Sandonnini geäußerte, welcher die verschiedenen Resultate einer ungleichen Erkaltungsgeschwindigkeit zuschrieb.

Die Mischbarkeit im festen Zustande zwischen den Verbindungen der seltenen Erden und jenen des *Ca*, *Sr*, *Ba* und *Pb* erscheint als eine nahezu allgemeine Eigenschaft. Unter gleichen Versuchsbedingungen liefern die Yttriumverbindungen Mischkristalle mit den entsprechenden *Ca*-, *Sr*-, *Ba*-, *Pb*-Salzen schwieriger und beschränkter als die Metalle der Ceriumgruppe. Es wurde aber beobachtet, daß die Anwesenheit des Ceriums erlaubt, *Y*-reichere Mischkristalle darzustellen, und es ist wahrscheinlich, dieses Resultat auch mit Ceriummengen zu erhalten. Die Anwesenheit der Metalle der Ceriumgruppe erhöht in den Mischkristallen der *Ca*-, *Sr*-, *Ba*-, *Pb*-Verbindungen die Stabilität jener Phasen der Yttriumverbindungen, welche sonst instabil wären. Es ist auch nicht nutzlos zu bemerken, daß die Verbindungen der Metalle der Yttriumgruppe nicht immer mit jenen der Ceriumgruppe direkt isomorph sind: häufig stehen sie im Verhältnis der Isodimorphie, und die stabilen Phasen sind die nicht entsprechenden.

Die ausgedehnte Mischbarkeit, welche zwischen den Verbindungen der seltenen Erden und jenen der Metalle der Calciumgruppe stattfindet, schließt natürlich weder die Möglichkeit von Doppelsalzbildungen aus, noch die Bildung von Mischkristallen zwischen den Verbindungen der seltenen Erdmetalle und jenen anderen dreiwertigen Metallen, wie *Al*, $Fe^{\cdots}$ und *Bi*. Solche Doppelsalze und Mischkristalle wurden tatsächlich unter den Mineralien beobachtet oder künstlich dargestellt. Es scheint mir, daß die Beziehungen, welche zwischen den Elementen der Cer- und Yttriumgruppe und

1) Gazzetta chimica 1914, **44** (I), 301.

2) Rend. R. Acc. Lincei 1911 (5a), **20**, 1. sem., 597.

3) Neues Jahrbuch für Min. usw. 1914, B.-B. **37**, 82.

den Erdalkalimetallen stattfinden, mit jenen, welche zwischen *Li* und *Ca* festgestellt wurden, vergleichbar sind. In der Tat kann das einwertige Lithium in einigen Verbindungen das Natrium ersetzen, während zahlreiche *Li*-Verbindungen mit den entsprechenden Salzen des zweiwertigen *Ca* im festen Zustande mehr oder weniger mischbar sind.

Übrigens ist das Verhalten der Elemente der Cer- und Yttriumgruppe eine Folge ihrer Stellung im periodischen System der Elemente, wie dies klar hervorgeht, wenn man die Wernersche Anordnung annimmt. Die seltenen Erden liegen auf einer Geraden zwischen dem *Ba* und dem höheren *Y*-Homolog: ihnen kommt daher der Charakter von dreiwertigen Erdalkalimetallen zu, wie das sehr glücklich von Werner geäußert wurde. Das Yttrium liegt auf einer anderen Geraden, was die geringere Neigung der Verbindungen dieses Metalles erklären kann, mit den *Ca*-, *Sr*-, *Ba*- und *Pb*-Salzen Mischkristalle zu bilden.

Vergleichen wir die Molekularvolumina der tetragonalen Phasen der Molybdate und Wolframate von *Ce*, *Y*, *La*, *Nd*, *Pr*, sowie von *Pb* und *Ca*, welche eine vollständige oder wenigstens eine sehr ausgedehnte Mischbarkeit besitzen, so finden wir, daß das Molekurlarvolumen der Verbindungen der seltenen Erden etwa dreimal so groß ist als jenes der entsprechenden *Pb*- und *Ca*-Salze. Dies geht aus folgender Tabelle klar hervor:

	V		V
$Y_2(MoO_4)_3$	137,4	$PbWO_4$ [1])	54,8
$Ce_2(MoO_4)_3$	151,2	$PbMoO_4$ [2])	53,9
$Ce_2(WO_4)_3$	151,3	$CaMoO_4$ [3])	47,1
$La_2(MoO_4)_3$	158,9	$CaWO_4$ [4])	47,5
$Nd_2(MoO_4)_3$	149,5		
$Pr_2(Mo_4)_3$	157,3		

Diese Tatsache ist nicht ohne Interesse, weil man gewöhnlich annimmt, daß die isomorphen Substanzen, welche eine ausgedehnte Mischbarkeit besitzen, nahestehende Molekularvolumina zeigen müssen. Kopp hatte bekanntlich sogar geglaubt, daß isomorphe Substanzen gleiche Molekularvolumina besitzen, es wurde aber seit langer Zeit gezeigt, daß jedem Gliede einer isomorphen Reihe ein eigenes Molekularvolumen zukommt. Jedenfalls haben auch die modernen Forscher auf die kleine Verschiedenheit der Molekularvolumina isomorpher Substanzen hingewiesen. Goßner hat vor einigen Jahren aus seinen wichtigen Studien über den Isomorphismus folgende, nicht umkehrbare Regel aufgestellt: »Das Molekularvolumen zweier

1) Das spezifische Gewicht des reinen, gut kristallisierten $PbWO_4$ wurde von mir gleich 8,30 bei + 16° gefunden (bezogen auf Wasser gleicher Temperatur).

2) Für das spez. Gew. wurde der Wert 6,811 (von Manroß bestimmt) angenommen.

3) Für reine Kristalle habe ich spez. Gew. = 4,25 bei + 16° gefunden.

4) Auf Grund des von mir ermittelten Wertes 6,062 (vgl. diese Zeitschr. 1905, **41**, 61). Der von Schulten angegebene Wert von 5,542 ist sicher zu niedrig.

isomorpher Substanzen wird um so ähnlicher sein, je näher sie in bezug auf ihren Isomorphismus sind.« Als Maß des Isomorphismus nimmt Goßner die Mischbarkeit in festem Zustande an, so daß die Goßnersche Regel sagt, daß die Differenz der Molekularvolumina zweier isomorpher Substanzen um so kleiner sein wird, je vollständiger ihre Mischbarkeit ist. Über die Größe dieser Differenz sind wir wenig unterrichtet, weil man bis jetzt nur den absoluten Wert der Differenzen für einige untersuchte Paare betrachtet hat: so hat Goßner beobachtet, daß Differenzen gleich 20 nicht selten sind und daß, wenn die Verbindungen $NiSnCl_6 . 6H_2O$ und $NiSnF_6 . 6H_2O$ wirklich korrespondierende Zustände darstellen, die größte Differenz zwischen den Molekularvolumina zweier isomorpher Salze 51,1 erreichen kann. Nun sind diese absoluten Werte ohne Bedeutung und selbst irreführend: zwei Substanzen mit $V = 11$ resp. 13,9 besitzen viel verschiedenere Molekularvolumina als zwei Substanzen mit $V = 58,2$ resp. 63,8, obwohl der absolute Wert der Differenz im ersten Fall kleiner als im zweiten ist.

Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, ist es nötig, die Differenz zwischen den Werten der Molekularvolumina zweier isomorpher Substanzen in Prozenten des kleinsten Wertes, also nach der Formel $100 \frac{V - V_1}{V_1}$ zu berechnen. Verfährt man so, so findet man, daß, sofern die zwei Komponenten eines isomorphen Paars gleiche allgemeine Formel besitzen, die Differenz der Molekularvolumina meist nur wenige Prozente beträgt. Nicht selten sind aber auch die Fälle, wo die Differenz $100 \frac{V - V_1}{V_1}$ größer wird, wie es aus folgender Tabelle, die einige charakteristische Beispiele enthält, klar hervorgeht:

Verbindungen	V	V_1	$100 \frac{V - V_1}{V_1}$
$(NH_4)H_2PO_4 - KH_2PO_4$	63,8	58,2	9,6
$KBr - KCl$	43,2	37,3	15,8
$RbCl - KCl$	43,7	37,3	17,2
$PbBr_2 - PbCl_2$	55,6	47,3	17,5
$MgCs_2(SO_4)_2 . 6H_2O - NiK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$	231,2	195,65	18,2
$Ag_2Te - Ag_2S$	41,3	33,9	21,8
$(NH_4)Br - (NH_4)Cl$	43,4	34,9	24,4
$Cd(OH)_2 - Mg(OH)_2$	30,6	24,7	23,9
$CsClO_4 - KClO_4$	69,8	54,9	27,1
$BaWO_4 - CaWO_4$	60,7	47,5	27,8
$NiSnCl_6 . 6H_2O - NiSnF_6 . 6H_2O$	214,4	163,3	31,3
$CaCO_3 - BaCO_3$	45,2	34,1	32,5
$Cs_2SO_4 - K_2SO_4$	91,2	64,9	40,5
$KJ - KCl$	53,0	37,3	42,1
$BaS - CaS$	39,4	25,8	52,7
$BaO - CaO$	26,7	17,2	55,0

Wie man sieht, kann die Differenz zwischen den Molekularvolumina zweier isomorpher Verbindungen 50% des kleinsten Wertes übersteigen, selbst wenn die vikariierenden Elemente, wie es für die Oxyde und die Sulfide von Ca und Ba der Fall ist, zu derselben Gruppe des periodischen Systems gehören. Es handelt sich aber um ungewöhnlich große Differenzen: meist sind sie viel kleiner.

Jedenfalls sind die größten beobachteten Differenzen, sofern es sich um Verbindungen gleicher allgemeiner Formel handelt, viel kleiner als jene, welche zwischen den Molekularvolumina der Molybdate und Wolframate der seltenen Erdmetalle und jenen von Ca, Sr, Ba, Pb bestehen. So beträgt $100 \frac{V - V_1}{V_1}$ 176% im Falle von $Ce_2(WO_4)_3$ und $PbWO_4$, 152% für das Paar $Y_2(MoO_4)_3 - PbMoO_4$.

Man findet Differenzen von gleicher Ordnungsgröße sehr häufig, wenn die Mischkristalle aus entsprechenden Verbindungen von Elementen verschiedener Valenz bestehen. So haben Parravano und De Cesaris festgestellt, daß SnS ($V_1 = 30,4$) eine beschränkte Mischbarkeit mit Sb_2S_3 ($V = 72,9$) besitzt: man hat $100 \frac{V - V_1}{V_1} = 139,8$. Nach Sandonnini bilden $CaCl_2$ ($V = 49,1$) und $LiCl$ ($V_1 = 20,5$) in hoher Temperatur eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen: $100 \frac{V - V_1}{V_1} = 139$.

Bekanntlich ist der Strüverit eine feste Lösung von Tapiolit $FeTa_2O_6$ ($V = 65$) und Rutil ($V_1 = 19$): $100 \frac{V - V_1}{V_1}$ beträgt 242. Im Falle des Carnegieit $NaAlSiO_4$ ($V_1 = 56,7$), welcher mit Albit und Anorthit ($V = 101$ resp. $100,9$) Mischkristalle bildet, ist $100 \frac{V - V_1}{V_1} = 78$.

Sehr bedeutende Differenzen bemerkt man immer auch dann, wenn ein Doppelsalz Mischkristalle mit einer seiner Komponenten bildet. So berechnet man im Falle des Aphthitalit $K_3Na(SO_4)_2$ ($V = 123,2$) und des β-Na_2SO_4 ($V_1 = 53,1$) $100 \frac{V - V_1}{V_1} = 132$: für den Diopsid ($V = 66,3$) und den Klinoenstatit ($V_1 = 31,5$) ist $100 \frac{V - V_1}{V_1} = 110,5$.

In allen den besprochenen Fällen kann man die Differenzen zwischen den Molekularvolumina auf die Größenordnung reduzieren, die bei isomorphen Salzpaaren mit gleichem Formeltypus als gewöhnlich festgestellt wurde, wenn man annimmt, daß der eine Bestandteil nicht mit seinem kleinsten Molekulargewicht, sondern mit dem zwei-, dreifachen usw. Wert, d. h. als doppelte, dreifache usw. Molekel anwesend ist. Wenn man so verfährt, wird die Summe der Valenzen in beiden Bestandteilen gewöhnlich die gleiche.

Daß dem so ist, sieht man aus folgender Tabelle.

Verbindungen	V	V_1	$100\frac{V-V_1}{V_1}$
$Ce_2(WO_4)_3-(CaWO_4)_3$	151,3	142,6	6
$Ce_2(MoO_4)_3-(CaMoO_4)_3$	151,2	141,3	7
$(PbMoO_4)_3-Y_2(MoO_4)_3$	161,7	137,4	18
$CaCl_2-(LiCl)_2$	49,1	41	20
$(SnS)_3-Sb_2S_3$	91,2	72,9	25 [1]
$K_3Na(SO_4)_2-(Na_2SO_4)_2$	123,2	106,2	16
$CaMg(SiO_3)_2-(MgSiO_3)_2$	66,3	63	5
$Fe(TaO_3)_2-(TiO_2)_3$	65	57,6	13
$(NaAlSiO_4)_2-CaAl_2SiO_8$	113,9	100,9	12

Es scheint daher folgende Schlußfolgerung berechtigt: In den untersuchten Fällen (Valenzverbindungen mit ungleichwertigen, vikariierenden Elementen und Mischkristalle eines Doppelsalzes mit seinen Bestandteilen) sind beide Verbindungen in ihren Mischkristallen in einem solchen Zustande enthalten, daß die Summe der Hauptvalenzen die gleiche ist.

Bekanntlich bilden Neodym und Praseodym nach A. Werner[2]) eine der sog. Anomalien oder Unregelmäßigkeiten des periodischen Systems der Elemente, weil auf Grund der Atomgewichte die Reihenfolge der Metalle der Cergruppe *La-Ce-Pr-Nd-Sm* ist, während die chemischen Eigenschaften die Reihenfolge *La-Ce-Nd-Pr-Sm* verlangen.

A. Werner hat auf die Analogien aufmerksam gemacht, welche zwischen dem Paar *Nd-Pr* und dem Paar *Co-Ni* bestehen, d. h. einer weiteren, viel besprochenen Anomalie des periodischen Systems. Werner hat bemerkt, daß die Salzhydrate in beiden Fällen rot, resp. grün gefärbt sind: den roten *Co*-Salzen entsprechen die rosenroten *Nd*-Salze und den grünen *Ni*-Salzen die ebenfalls grünen des *Pr*. Ferner sind die Farbe der *Co*- und *Ni*-Salze komplementär, und das gleiche ist für das Paar *Nd-Pr* der Fall. Diese Übereinstimmung ist sehr interessant. Den von Werner erwähnten Tatsachen könnte man auch eine sehr wichtige chemische Eigenschaft hinzufügen, d. h. die Identität der höchsten Oxydationsstufe, welche bekanntlich X_2O_3 für *Co* und *Nd*, XO_2 dagegen für *Ni*[3]) und *Pr* ist.

Ich habe aber bemerkt, daß die zwei Paare *Co-Ni* und *Nd-Pr* in bezug auf das spezifische Gewicht ihrer Verbindung ein vollkommen verschie-

---

1) Wenn man für *SnS* das dreifache Molekulargewicht annimmt, so wird die Summe der Valenzen in $(SnS)_3$ und Sb_2S_3 die gleiche. Man kann aber eine noch kleinere Differenz der Molekularvolumina erhalten, wenn man *SnS* als (SnS_2) anwesend betrachtet. Es wird dann $100\frac{V-V_1}{V_1}=20$.

2) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 1913, S. 1.

3) Bellucci und Clavari, Gazz. chim. 1906, **36**, 1.

denes Verhalten zeigen. Tutton[1]) hat gefunden, daß das *Ni*-Salz in einigen Doppelsulfaten ein höheres spezifisches Gewicht als das entsprechende *Co*-Salz besitzt: Goßner[2]) hat gezeigt, daß dies auch bei zahlreichen anderen Salzen der Fall ist. Bei Durchsicht der Literatur habe ich gefunden, daß das spezifische Gewicht der *Ni*-Salze immer höher als jenes der entsprechenden *Co*-Salze ist, wenn man von wenigen, ungenauen Bestimmungen absieht. Wir sehen also, daß die Salze des Elementes mit höherem Atomgewicht ein niedrigeres spezifisches Gewicht besitzen.

Nun zeigen die Salze des *Nd* und des *Pr* genau das entgegengesetzte Verhalten. Die nicht sehr zahlreichen zur Verfügung stehenden Angaben zeigen übereinstimmend, daß die *Pr*-Salze ein niedrigeres spezifisches Gewicht als die *Nd*-Salze besitzen: den Salzen des Elementes mit höherem Atomgewicht kommt ein höheres spezifisches Gewicht zu. Dieser Unterschied der zwei Paare *Co-Ni* und *Nd-Pr* in bezug auf das spezifische Gewicht ihrer Salze verdient beachtet zu werden und zeigt, daß der Vergleich der zwei Paare nicht stichhaltig ist. Tatsächlich haben die späteren Untersuchungen bewiesen, daß den zwei Elementen *Pr* und *Nd* die Ordnungszahlen 59 und 60 zukommen, welche im Einklang mit den gefundenen Atomgewichten stehen.

In der folgenden Tabelle habe ich die Angaben über das spezifische Gewicht von *Pr*- und *Nd*-Salzen gesammelt:

	Pr	*Nd*
$MeCl_3$	4,017	4,195
$Me_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$	2,819	2,850
$Me_2(SO_4C_2H_5)_6 . 18 H_2O$	1,876	1,883
$[Me(NO_3)_5]Rb_2 . 4 H_2O$	2,50	2,56
$[Me_2(NO_3)_{12}]Ni_3 . 24 H_2O$	2,195	2,202
Co_3	2,176	2,195
Mg_3	2,019	2,020
Mn_3	2,109	2,114
Zn_3	2,208	2,215
$Me_2(MoO_4)_3$	4,84	5,14
MeO_3	6,87	7,24

Im ersten Teil vorliegender Abhandlung wurden die Resultate zahlreicher Winkelmessungen an Mischkristallen mitgeteilt. Viele dieser Messungen sind sehr genau und übereinstimmend, so daß sie für die Diskussion der Beziehungen geeignet erscheinen, welche zwischen den kristallographischen Konstanten der Mischkristalle und jenen ihrer Bestandteile bestehen. Die

1) Diese Zeitschr. 1897, **27**, 113.

2) Diese Zeitschr. 1907, **43**, 130.

Frage ist alt, aber noch nicht klar gelöst. Beudant[1]) kam auf Grund zahlreicher Messungen (er teilte aber nur jene an den Karbonaten der Calcitgruppe ausgeführten mit) zum Schluß, daß die Winkel der aus zwei Komponenten bestehenden Mischkristalle das Mittel der Winkel der Bestandteile im Verhältnis ihrer Mengen darstellen. Viele Jahre später hat H. Dufet[2]) konstatiert, daß eine direkte Proportionalität zwischen Zusammensetzung und Kristallwinkeln in den Mischkristallen von $ZnSO_4 . 7 H_2O$ und $MgSO_4 . 7 H_2O$ besteht. Die von Beudant und Dufet angenommene Proportionalität wurde aber nicht immer bestätigt gefunden: jedenfalls nimmt man gewöhnlich an, daß die Kristallwinkel in den Mischkristallen zwischen den Werten der reinen Bestandteile schwanken und sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändern. Die Ausnahmen sind selten. Die wichtigste ist die von Groth[3]) entdeckte, welcher fand, daß kleine Mengen von $KMnO_4$ enthaltende Kristalle von $KClO_4$ Achsenverhältnisse zeigten, welche von jenen des reinen $KClO_4$ stark abweichend waren und selbst außerhalb der Werte der reinen Verbindungen lagen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Befund durch die Anwesenheit von Vizinalflächen zu erklären ist, wie es schon Barker[4]) und Groth[5]) vermutet haben, um so mehr, da Muthmann[6]) und Barker die starken von Groth beobachteten Anomalien nicht wiedergefunden haben. Die neuen Bestimmungen Barkers zeigen deutlich, daß die Achsenverhältnisse der Mischkristalle der Reihe $KClO_4—KMnO_4$ sich nicht regelmäßig mit der Zusammensetzung ändern. Der gleiche Schluß ist aus den Messungen zu ziehen, welche Stibing[7]) an den Mischkristallen von K_2SO_4 und K_2CrO_4 angestellt hat: für einige Konzentrationen liegen die Achsenverhältnisse sogar außerhalb der Werte der reinen Verbindungen. Man kann auch die alten Beobachtungen Barkers[8]) über die Dihydrate des Natrium- und des Silberdithionat erwähnen. Am Ag-Salz fand er $(110):(1\bar{1}0) = 89^\circ 20'$, am Na-Salz $89^\circ 33'$ und an den Mischkristallen mit 32% Ag nur $89^\circ 1'$.

An den von mir untersuchten Mischkristallen bemerkt man sehr häufig das Fehlen irgendwelcher genauer Beziehung zwischen den Winkelwerten und der Zusammensetzung, bisweilen liegen die gemessenen Werte außerhalb jener der reinen Bestandteile.

---

1) Traité élémentaire de Minéralogie 1830, **1**, 16. Nur viel später hat F. H. Schröder (Pogg. Ann. 1855, **95**, 441 und 562) das approximative Gesetz aufgestellt, daß »der Rhomboederwinkel einer zusammengesetzten Verbindung das arithmetische Mittel aus den Rhomboederwinkeln der einfachen Verbindungen nach der Anzahl ihrer Atome ist«.

2) Bull. soc. franç. min. 1889, **12**, 22.

3) Pogg. Ann. 1868, **133**, 193.

4) Diese Zeitschr. 1907, **43**, 529.

5) Chemische Kristallographie **2**, 169.

6) Ebenda.

7) Diese Zeitschr. 1906, **41**, 611.

8) Chemical News 1877, **36**, 203.

Ein erstes Beispiel wird vom Didymmolybdat geliefert. In der Tat hat man:

	$Di_2(MoO_4)_3$	$Nd_2(MoO_4)_3$	$Pr_2(MoO_4)_3$
$a:c =$	1:1,5489	1:1,5480	1:1,5439

In diesem Beispiel ist aber nicht ausgeschlossen, daß das zur Bildung des Molybdates verwendete Didym neben den vorwiegenden Elementen des Neodyms und des Praseodyms noch andere enthielt, um so mehr, da die Brechungsindizes höher als jene des Na-Salzes gefunden wurden[1]).

Betrachten wir daher die anderen Fälle, welche ihre volle Beweiskraft besitzen, weil Mischkristalle und reine Salze mit denselben Materialien dargestellt wurden.

$PbMoO_4 — Ce_2(MoO_4)_3$

$Ce_2(MoO_4)_3$	(111):(1$\bar{1}$1) =	80° 13′ ber. (80° 8′ gem.)	
77—78 % »	»	80 8	
60 »	»	80 19½	
40 »	»	80 17	
20 »	»	80 23	
$PbMoO_4$	»	80 22	Dauber (nat. Kristalle).

$CaMoO_4 — Ce_2(MoO_4)_3$

$Ce_2(MoO_4)_3$	(111):(11$\bar{1}$) =	48° 42′
59,1 % »	»	49 1
6,5 »	»	49 4
$CaMoO_4$	»	49 0½

$SrMo_4 — Ce_2(MoO_4)_3$

$Ce_2(MoO_4)_3$	(111):(11$\bar{1}$) =	48° 42′	
39,7 % »	»	48 50	
2,4 »	»	48 30	
$SrMoO_4$	»	48 23	Hiortdahl.

$PbMoO_4 — Di_2(MoO_4)_3$

$Di_2(MoO_4)_3$	(111):(1$\bar{1}$1) =	80° 4′
90 % »	»	80 0
80 »	»	80 10
60 »	»	80 11½
20 »	»	80 18
$PbMoO_4$	»	80 22

1) Es ist aber erwähnenswert, daß die von mir beobachtete Tatsache nicht isoliert dasteht. Das Achsenverhältnis des Didymsulfat-Oktohydrats liegt in der Tat nicht zwischen jenen der zwei Salze von Nd und Pr (vgl. Groth, Chemische Kristallographie 2, 454—457).

$CaMoO_4 - Di_2(MoO_4)_3$

	$Di_2(MoO_4)_3$	(111):(11$\bar{1}$) =	49° 4½′
38,8%	»	»	49 17
	$CaMoO_4$	»	49 0½

$CaMoO_4 - Y_2(MoO_4)_3 - Ce_2(MoO_4)_3$

$CaMoO_4$	(111):(11$\bar{1}$) =	49° 0½′
21% $Ce_2(MoO_4)_3$ — 24,7% $Y_2(MoO_4)_3$	»	49 13½
$Y_2(MoO_4)_3$	»	49 16
$Ce_2(MoO_4)_3$	»	48 42

$CaWO_4 - Ce_2(WO_4)_3$

	$CaWO_4$	(111):(1$\bar{1}$1) =	79° 51¾′
10,3%	$Ce_2(WO_4)_3$	»	79 55
2,5	»	»	79 58

Die vorbergehende Tabelle ist so klar, daß weitere Bemerkungen überflüssig sind. Merkwürdig sind vor allem die Mischkristalle von *Ca*- und *Di*-Molybdat, welche sehr schön und vorzüglich ausgebildet waren, und doch Winkelwerte geliefert haben, welche stark außerhalb jener der Bestandteile liegen. Diese Beobachtung ist um so merkwürdiger, da die Mischkristalle wie die reinen Salze aus geschmolzenem *NaCl* kristallisiert erhalten wurden; ferner waren sie vollkommen frei von Störungen und geometrischen Anomalien, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß der aus dem Winkel (111):(11$\bar{1}$) für (111):(1$\bar{1}$1) berechnete Wert von dem gemessenen um nur 1½′ abweicht.

Merkwürdig sind auch die Mischkristalle von *Ca*-, *Y*- und *Ce*-Molybdat. Der Winkel (111):(11$\bar{1}$) liegt dem Wert des reinen Yttriumsalzes sehr nahe, obwohl das *Y*-Molybdat nur 25% der Mischkristalle darstellt.

Aus den angegebenen Zahlen geht klar hervor, daß die Winkelwerte der Mischkristalle nicht notwendig eine additive Funktion ihrer Zusammensetzung sein müssen, sie können auch außerhalb der für die reinen Bestandteile gefundenen Werte liegen, selbst wenn es sich um regelmäßig ausgebildete Mischkristalle handelte, für welche man nicht von Vizinalflächen sprechen kann[1]. Es gibt auch Fälle, wie z. B. der von Dufet illustrierte und einige andere, welche eine Proportionalität zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallwinkeln erkennen lassen, aber es handelt sich mit Sicherheit nicht um die häufigsten Fälle.

---

[1] Wenigstens müßte es sich um Vizinalflächen handeln, die von den normalen Flächen nicht zu unterscheiden sind.

Die Achsenverhältnisse der von mir untersuchten Molybdate der seltenen Erden sind in folgender Tabelle vereinigt:

	$a:c$	Atomgewicht des seltenen Metalles	V
$Y_2(MoO_4)_3$	1 : 1,5422	89	137,4
$La_2(MoO_4)_3$	1 : 1,5504	139	158,9
$Ce_2(MoO_4)_3$	1 : 1,5624	140,25	151,2
$Pr_2(MoO_4)_3$	1 : 1,5439	140,6	157,3
$Nd_2(MoO_4)_3$	1 : 1,5480	144,3	149,5

Wie man sieht, besteht keine Beziehung zwischen dem c-Wert und dem Atomgewicht des Metalls oder dem Molekularvolumen. Auf Grund der zunehmenden c-Werte sind jene Salze wie folgt zu ordnen:

$$Y_2(MoO_4)_3 - Pr_2(MoO_4)_3 - Nd_2(MoO_4)_3 - La_2(MoO_4)_3 - Ce_2(MoO_4)_3 .$$

Dieselbe Reihenfolge findet man in den von Jaeger gemessenen hexagonalen Äthylsulfaten wieder:

	Y-	Pr-	Nd-	La-	Ce-Äthylsulfat
$a:c =$	1 : 0,5035	1 : 0,5058	1 : 0,5068	1 : 0,5073	1 : 0,5075.

Bei den hexagonalen Verbindungen $XCe^{\cdot\cdot\cdot\cdot}H(SO_4).12H_2O$ ($X = Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, La, Nd, Pr) hat man dagegen

$X =$	Pr	Ce	La	Nd
$c =$	2,1771	2,3081	2,3349	2,6669 .

Es ist also offenbar, daß die Natur des Anions die Art und Weise der Veränderung der kristallographischen Konstanten bei dem gegenseitigen Ersatz der Metalle der Ce- und Yttriumgruppe stark beeinflußt.

Turin, Mineralogisches Institut der Universität.

XIV. Folgerungen aus den Gitterstrukturen für TiO_2.

Von

H. Tertsch in Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

Wenn die Erforschung und Erkenntnis von der Wunderwelt des Kleinen und Kleinsten in dem verflossenen Dezennium einen solch ungeahnten, gewaltigen Siegeslauf begann, so dankt sie es dem Kristallographen und Kristallphysiker, der hierfür die geeignete Bahn freigemacht und die nötigen Grundlagen geschaffen hat. Die Mineralogie gab aber nicht nur die Grundbedingungen für diese mächtige Entwicklung naturwissenschaftlicher Kenntnisse, sondern sie bietet auch die für eine gesunde Fortführung dieser Entwicklung nötigen Erprobungsmöglichkeiten. Da im Kristall die Form, das physikalische und das chemische Verhalten in eindeutig klarer Weise miteinander verknüpft sind, sind es immer wieder mineralogische, d. h. kristallphysikalische und kristallchemische Tatsachen, welche gleichzeitig mit der angenommenen Struktur ihre Erklärung, bzw. Aufklärung finden müssen, soll die Deutung des Kristallfeinbaues überhaupt zu Recht bestehen.

Natürlich muß sorgfältiger denn je zwischen dem tatsächlich Gegebenen und dem hypothetisch Erschlossenen unterschieden werden, sollen wirklich brauchbare Ergebnisse aus dem Zusammenwirken von Mineralogie, Physik und Chemie hervorgehen. Während das Atom und die von P. v. Groth schon vor vielen Jahren vorausgesagte Existenz der Atomgitter heute zur naturwissenschaftlichen Tatsache wurden, bleiben doch der Feinbau des Atomes und die Kräftebeziehungen zwischen den einzelnen Atomen, also die innere Ursache des Gitterbaues noch strittig, und die zu dessen Deutung aufgestellten Hypothesen bedürfen der weitestgehenden Überprüfung.

Die Kräftebeziehungen zwischen den einzelnen Gitterbausteinen, also die Kohäsionserscheinungen prägen sich am schärfsten in der Tatsache der Spaltbarkeit aus, weshalb von jeher die Spaltbarkeitsfrage die erste Rolle bei der Überprüfung von Strukturvorschlägen spielte.

Wie schon an anderer Stelle[1]) auseinandergesetzt wurde, »vermag erst eine sinngemäße Vereinigung der Bravaisschen geometrischen Vorstellung mit der Erkenntnis des elektrischen Zustandes im Kristallgitter eine einwandfreie Deutung der Spaltbarkeit zu liefern«. Diese bisher nur an tesseralen Gitterstrukturen gewonnene und überprüfte Auffassung schien sich dort zu bewähren. Die Ausdehnung dieser Vorstellung auf Kristalle niedrigerer Symmetrie war um so wünschenswerter, als schon genügend sichergestellte Gitterstrukturen auch von nichttesseralen Kristallen vorliegen. Während man die mehrfach untersuchten trigonalen Kristalle einfach als deformierte tesserale Körper auffassen kann und darum die für tesserale Kristalle gegebenen Darlegungen ohne Schwierigkeiten übernommen werden können, gilt dies für die anderen Kristallsysteme mit ihren ungleichen Achsenlängen nicht in gleich einfachem Maße, weshalb neue Überprüfungen durchaus angezeigt sind.

In der alten Bravaisschen Spaltbarkeitshypothese, wonach die Spaltflächen Molekülgitterebenen dichtester Belastung, bzw. größten gegenseitigen Abstandes waren, galten die beiden Minerale: Rutil und Anatas von jeher als glänzende Schulbeispiele zum Nachweis der Richtigkeit der vorgeführten Ansichten. Dank den Untersuchungen Vegards[2]) sind die Strukturen beider Minerale ausreichend bekannt, so daß sie als Grundlage für weitere kristallphysikalische Untersuchungen dienen können.

Der Fall ist um so interessanter, als hier zwei Modifikationen des TiO_2 vorliegen, die nicht in verschiedenen Kristallsystemen, ja nicht einmal in verschiedenen Symmetrieklassen kristallisieren, sondern sich nur im Achsenkreuz, also in der Struktur unterscheiden.

Rutil läßt schon an seinem höheren spezifischen Gewichte (4,2—4,3 gegenüber 3,83—3,93 bei Anatas) erkennen, daß bei diesem Minerale die kompaktere Lagerung ausgebildet sein dürfte. Damit im Zusammenhang steht wohl auch sein Vorkommen in kristallinen Schiefern. Wählt man nach Vegard die Elementarmasche so, daß die a-Abmessung des Rutils mit der c-Abmessung des Anatases ungefähr gleich groß ist, so findet man in der so erhaltenen Rutilmasche 16 Molekel, wogegen in der Anatasmasche nur 8 Molekel liegen. Vegard hat darum wohl mit einiger Berechtigung die beiden Modifikationen als $(TiO_2)_2$ = Rutil und (TiO_2) = Anatas unterschieden. Dieses Ergebnis hatte P. v. Groth[3]) schon vor fast 20 Jahren vorausgesagt, indem er aus den morphologischen Eigenschaften des Zirkones und des ihm so nahestehenden Rutiles auf ein innenzentriertes Raumgitter (vgl.

---

1) H. Tertsch, Zur Frage der Spaltbarkeit. — Tschermaks Min. petr. Mitt. **35**, 13, 1921.

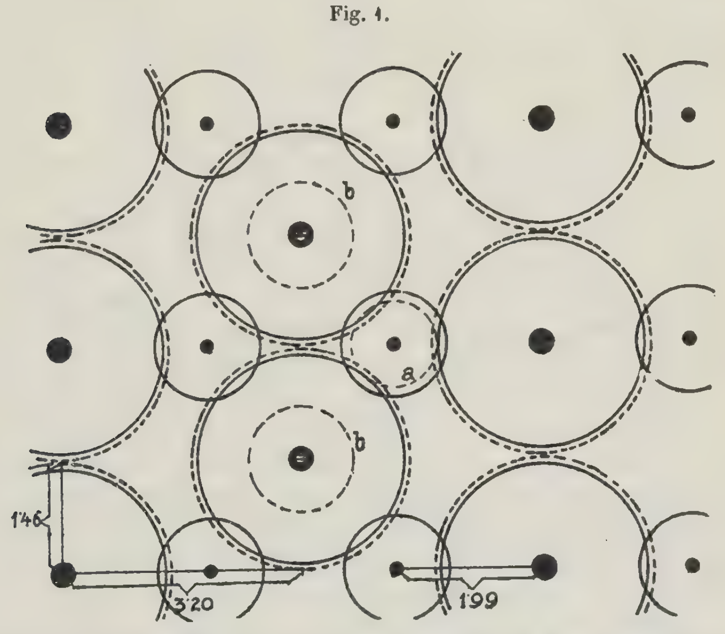
2) Vegard, Results of Crystal Analysis. — Phil. Mag. (6) **32**, 65 u. 505, 1916.

3) Groth, Chemische Kristallographie. Leipzig, Engelmann, 1906, I, 80 ff.

Vegard weiter unten) schloß und deshalb für Rutil die Formel $TiTiO_4$ schrieb. (Fig. 1.)

Wählt man für Rutil als Elementarmasche jene Größe, welche $\frac{16}{8} =$ 2 Molekel TiO_2 enthält, so läßt sich die Struktur für die *Ti*-Atome einfach als ein raumzentriertes quadratisches Prisma beschreiben. Die *O*-Atome liegen in 001-Ebenen paarweise beiderseits von *Ti*-Atomen, und zwar in den entlang der *c*-Achse aufeinander folgenden 001-Ebenen abwechselnd in der einen und der anderen Richtung der Basisdiagonalen[1]). Die Abstände der *O*-Zentren von den *Ti*-Zentren betragen in dieser Richtung der 110 $1{,}99 \times 10^{-8}$ cm.

Fig. 1.



Gitter einer 110-Ebene bei Rutil. Große Punkte = *Ti*, kleine Punkte = *O*. Große Kreise = Atombereiche für *Ti*: ausgezogen $r = 1{,}40$ Å, gestrichelt $r = 1{,}46$ Å; kleine Kreise = Atombereich für *O*: $r = 0{,}70$ Å (Kreis *a* mit $r = 0{,}59$ Å). Die Kreise *b* gehören einer parallel dahinter, bzw. davor liegenden Netzebene an.

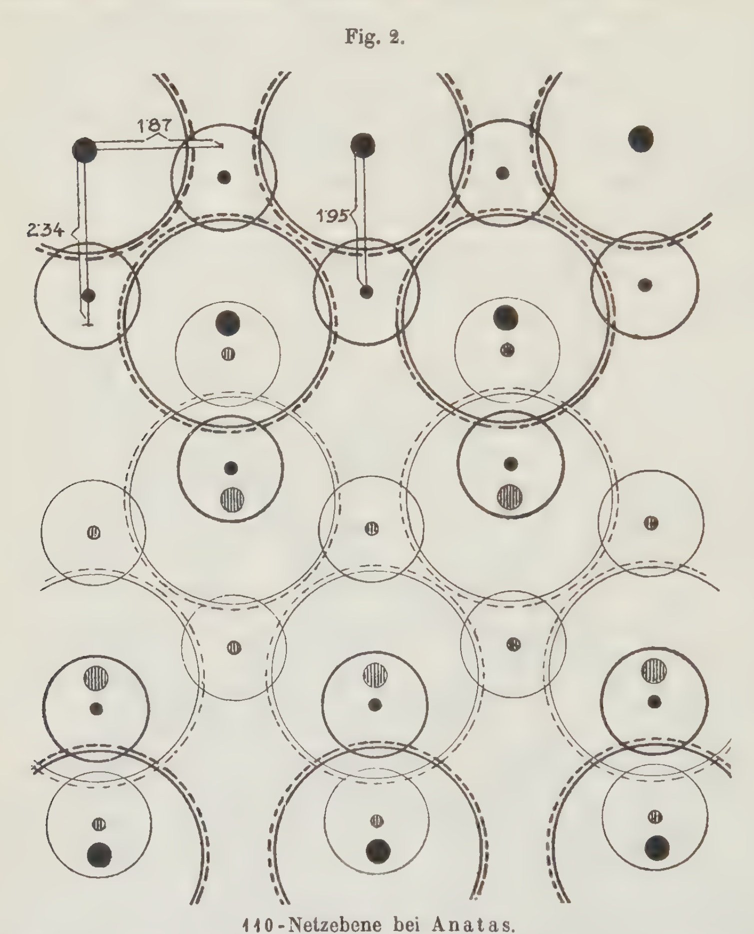
Bei Anatas ist eine Art Diamantstruktur ausgebildet, indem zwei allseits flächenzentrierte quadratische Prismen, längs des Viertels der Körper-

---

1) Diese Art der Beschreibung schließt sich eng an die Vegardsche Formulierung an. Niggli hat in seiner Besprechung der Vegardschen Arbeiten (Zeitschr. f. Krist. **56**, 121 ff., 1921) mit Recht darauf hingewiesen, daß es zwischen *Ti* und *O* noch einen kürzeren als den angegebenen Atomabstand gebe, und zwar in der Größe von 1,90 ÅE. Hinsichtlich der Anschaulichkeit der Darstellung scheint aber dem Verf. die Vegardsche Beschreibung vorzuziehen.

diagonale verschoben, ineinander gesetzt sind. Wieder liegen die *O*-Atome beiderseits von *Ti*-Atomen, aber in der Richtung der *c*-Achse geordnet. Ihr Abstand von *Ti* ist nach Vegard $1{,}95 \times 10^{-8}$ cm. (Fig. 2.)

Fig. 2.



110-Netzebene bei Anatas.
Punkte und Kreise auch hinsichtlich der Größe wie bei Fig. 1 zu verstehen.
Die dünn ausgezogenen Kreise, bzw. schraffierten Scheibchen deuten darauf hin, daß die betreffenden Bausteine einer parallel dahinter, bzw. davor liegenden 110-Netzebene angehören.

Wenn auch die chemische Deutung dieser Ergebnisse nicht ganz widerspruchslos geblieben ist (vgl. die Kritik durch Niggli a. a. O.), so herrscht doch zwischen den beobachteten Spiegelungsintensitäten und der Vegardschen Strukturannahme eine zu weitgehende Übereinstimmung, als daß ein wesentlicher Einwand gegen den angenommenen Feinbau erhoben werden könnte. Es wurden also die Vegardschen Strukturen den folgenden Berechnungen zugrunde gelegt.

Die entsprechenden Werte Vegards sind:

	d_{100}	a	d_{001}	c	Abstand $Ti—O$	Zahl der Molekel	Volumen der Strukturmasche
	$\times 10^{-8}$ cm						$\times 10^{-24}$ cm
Rutil	2,30	9,20	1,47	5,88	1,99	16	498,—
Anatas	1,32	5,27	2,34	9,37	1,95	8	260,—[1])

Wie verhalten sich nun beide Strukturen im Vergleich zu den beobachteten Spaltbarkeiten?

Zunächst sei vorausgeschickt, daß, wie am anderen Orte (l. c.) ausführlich auseinandergesetzt wurde, die Kohäsion in Flächennormalenrichtungen als die Resultierende des Spieles der anziehenden und abstoßenden Kräfte zwischen den einzelnen Ionen anzusehen ist. Da die positiven und negativen Ionen absolut gleiche und nur dem Vorzeichen nach verschiedene Ladungen besitzen, die sich also restlos im Gleichgewicht halten, kann die absolute Größe der Ladung außer Betracht bleiben. Außerdem wurde und wird die zahlenmäßige Auswertung auf die, einem willkürlich angenommenen Mittelion unmittelbar benachbarten, also in den kürzesten Abständen gelagerten gleichen, bzw. ungleichen Nachbarionen beschränkt. Dadurch wird das Ergebnis zwar sehr bedeutend vergröbert, aber in seinen relativen Werten kaum grundsätzlich beeinflußt.

Die zwischen dem Mittelion und den gleichen (ungleichen) Nachbarionen wirkenden abstoßenden (anziehenden) Kräfte in einer bestimmten Flächennormalenrichtung müssen dann proportional sein der Anzahl der außerhalb der untersuchten, durch das Mittelion gelegten Fläche liegenden Nachbarionen. Weiterhin wirkt jede dieser Teilkräfte nur mit jener Komponente, welche in die Richtung der Flächennormalen hineinfällt (»wirksame Distanzkomponente« = Schiebolds Kosinusbeziehung[2])), und endlich sind alle Teilkräfte verkehrt proportional dem Quadrate des tatsächlichen Abstandes der mit dem Mittelion verglichenen Nachbarionen. Man bildet die Summen der für ein bestimmtes Mittelion geltenden anziehenden und der für das gleiche Ion geltenden abstoßenden Kräfte. Die algebraische Summe der einander genau entgegenwirkenden, positiven und negativen »wirksamen Kraftkom-

1) Infolge der eigentümlichen Beziehung zwischen der a des Rutils und der c des Anatases sind bei gleicher Molekülzahl die Volumina fast gleich. Immerhin hat der Anatas ein deutlich größeres Volumen ($2 \times 260 = 520$ gegen 498). Die einfache Halbierung des Volumens der Rutilmasche ergibt keinen Raum tetragonaler Symmetrie mit einer ganzzahligen Atommenge.

2) E. Schiebold, Verwendung d. Lauediagramme zur Bestimmung d. Struktur d. Kalkspates. — Dissertation, Leipzig 1919.

ponenten« gibt dann die resultierende Kraft in der untersuchten Richtung. Es ist klar, daß das algebraische Minimum (zumeist eine negative Zahl[1])) der Fläche der Spaltbarkeit als der Fläche kleinster Kohäsion zukommen muß[2]).

Auf Grund dieser Überlegungen wurde die Struktur des Rutils hinsichtlich ihrer Kohäsionsverhältnisse, bzw. Spaltbarkeit durchgerechnet. Dabei ist zu bemerken, daß, genau wie bei dem Flußspatgitter, mit je einem Atom des Kations zwei gleiche Atome des Anions verknüpft sind. Die Behandlung der Fluoritstruktur zeigte zwei Merkwürdigkeiten. Erstens war es nicht mehr gleichgiltig, welche der beiden Atomarten als Mittelion gesetzt wurde, und zweitens ergab sich ein auffallend festes Zusammenschließen der Gruppe CaF_2 in der Richtung der Spaltebenen. Es werden also nicht nur die Bausteine selbst durch die Spaltung nicht zerrissen, sondern es bleiben sogar gewisse Bausteingruppen auch bei der Spaltung unverletzt.

Wählt man *Ti* als Mittelion, so ist dieses von 8 *Ti*- und 6 *O*-Atomen (bzw. -Ionen) unmittelbar umschlossen. Bei *O* als Mittelion ist dieses von

---

1) Es muß betont werden, daß eine solche negative Resultierende natürlich nicht so verstanden werden darf, als ob in Folge des Überwiegens der abstoßenden Kräfte in dieser Richtung der Kristall in die Gefahr des Zerspringens käme. Denkt man daran, daß die vorliegenden Überschlagsrechnungen nur mit der sehr starken Einschränkung auf die unmittelbaren Nachbarionen durchgeführt werden, in Wirklichkeit aber einen Summationsvorgang kompliziertester Natur enthalten und daß in unmittelbarster Winkelnachbarschaft der Spaltflächennormalen sich andere Flächennormalen befinden, für die hohe positive Kräftesummen resultieren, so wird man ohne weiteres verstehen, daß bei ganz exakter Fassung des Problemes immer noch die anziehenden Kräfte überwiegen müssen.

2) Die Beziehungen lassen sich in folgende Formeln kleiden:

$$P^{hkl} = P^{hkl}_{an} + \left(-P^{hkl}_{ab}\right) \text{ und:}$$

$$P^{hkl}_{an(ab)} = K\left[\frac{A_{u(g)} \cdot \left(d_1^{hkl} : r'_{u(g)}\right)}{r'^2} + \frac{B_{u(g)} \cdot \left(d_2^{hkl} : r''_{u(g)}\right)}{r''^2} + \cdots\right]$$

$P^{hkl}_{an(ab)}$ = die normal zur Gitterebene wirkende, anziehende (abstoßende) Kraft = »wirksame Kraftkomponente«, $A_{u(g)}, B_{u(g)} \cdots$ = die Zahl der den gleichen Richtungskosinus aufweisenden, außerhalb der durch das Zentralion gelegten hkl-Ebene liegenden Bausteine, $d_1^{hkl}, d_2^{hkl} \cdots$ = Zentralabstände der parallen Gitterebenen (hkl), in denen die untersuchten Ionen liegen, vom Mittelion, $r'_{u(g)}, r''_{u(g)} \cdots$ = die wahren Entfernungen der einzelnen, dem Zentralion zunächstliegenden, ungleichen (gleichen) Bausteine, K = Proportionalitätsfaktor.

Solange nur tesserale Symmetrie in Frage kam, waren für alle mit dem Mittelion ungleich, bzw. gleich geladenen, unmittelbar benachbarten Ionen die wahren Abstände r ganz gleich, weshalb in der ursprünglich veröffentlichten Formel (a. a. O.) ein allen gemeinsamer Nenner R eingesetzt worden war. Bei niedrigerer Symmetrie sind dagegen mehrere ungleiche Werte von r in Rechnung zu setzen, was die Ermittlung der »unmittelbar benachbarten« Ionen und die Ausrechnung umständlicher macht.

12 *O*- und 6 *Ti*-Atomen umgeben, die freilich nicht mehr alle wie im tesseralen System auf Kugeloberflächen liegen, sondern in einem unregelmäßigen, der Kugel nur sehr angenäherten Niveau geordnet sind.

Die formelmäßige Überschlagsrechnung liefert für:

Ti = Mittelion	100	001	110	111	
$P_{anziehend}$	+ 0,854	+ 0,854 [1]	+ 0,506	+ 0,633	in *K*-
$P_{abstoßend}$	— 0,415	— 0,268	— 0,294	— 0,297	Einheiten
P_{Summe}	+ 0,439	+ 0,586	**+ 0,212**	+ 0,336	

Schon hier ist der ersichtlich kleinste Wert mit der 110-Fläche verknüpft, doch erscheint die 111 gegenüber der 100 strukturell bevorzugt.

O = Mittelion	100	001	110	111	
$P_{anziehend}$	+ 0,554	+ 0,428	+ 0,304	+ 0,554	in *K*-
$P_{abstoßend}$	— 0,838	— 0,560	— 0,791	— 0,644	Einheiten
P_{Summe}	— 0,284	— 0,132	**— 0,487**	— 0,090	

Auch hier ist der algebraisch kleinste Wert der für 110, doch erscheint wieder die 001 gegenüber der 111 bevorzugt, wenn auch im allgemeinen die Wertreihe mit den tatsächlichen Verhältnissen stimmt.

Es wäre nun völlig willkürlich, eine dieser beiden Lösungen als allein berechtigt anzusehen. Ein ungefährer Überblick läßt sich aber dadurch gewinnen, daß man die beiden Ergebnisse unter Berücksichtigung des Gewichtes der Schlußzahlen einfach vereinigt.

Da einem *Ti*-Gitter zwei *O*-Gitter entsprechen, sind also die Werte für den Fall, daß ein *O* als Mittelion dient, doppelt einzusetzen.

Man erhält dann:

	100	001	110	111	
Ti-Gitter	+ 0,439	+ 0,586	+ 0,212	+ 0,336	in *K*-
2 *O*-Gitter	— 0,568	— 0,264	— 0,974	— 0,180	Einheiten
Kombiniert $Ti + O_2$	— 0,129	+ 0,322	— 0,762	+ 0,156	

Es ist sehr bemerkenswert, auf Grund der vorliegenden Zahlenwerte eine Reihung der untersuchten Flächen im Sinne einer zunehmenden Kohäsion

[1] Die numerische Gleichheit der Anziehungskomponente für 100 und 001 ist eine rein zufällige. Bei 100 müssen alle 6 *O*-Atome in Rechnung gestellt werden, bei 001 fallen 2 in die Zentralebene selbst, so daß nur mit 4 zu rechnen ist. Die geringe Größe der d_{001} bringt es mit sich, daß die 4 wirksamen *O*-Atome für 001 genau soviel leisten, wie die 6 *O*-Atome für die 100.

längs ihrer Flächennormalen, d. h. also nach abnehmender Wahrscheinlichkeit der Spaltbarkeit vorzunehmen:

Mit *Ti* = Mittelion:	110	111	100	001
» *O* = » :	110	100	001	111
Kombinierte Reihung $Ti + O_2$:	110	100	111	001

Ersichtlich fällt letztere Reihung genau mit den tatsächlichen Verhältnissen zusammen. Das Rutilgitter und die modifizierte Spaltbarkeitsvorstellung sind also klaglos miteinander vereinbar.

Unter Rücksichtnahme auf die elektrischen Ladungen der einzelnen Bausteine wäre dieses Ergebnis im Groben schon aus dem bloßen Anblick des Gitters zu erschließen gewesen. Man findet nämlich, daß bei der 100-Fläche zwischen zwei *Ti*-Ebenen je zwei mit *O* besetzte Ebenen liegen. Einerseits sind dadurch die *Ti*-Ebenen beiderseits durch *O* gepanzert und wirken genau wie im Falle des Flußspates die 111-Ebenen als ein Komplex TiO_2, anderseits kehren die gleichgeladenen *O*-Nachbarebenen einander ihre volle Abstoßung entgegen. Bei den 001-Ebenen ist die ganze Baugruppe TiO_2 in der Ebene selbst gelegen, daher der Einfluß auf die Nachbarebenen kein merkbarer. Merkwürdig sind die 110-Ebenen, bei denen die Ebenenserien folgenden Aufbau zeigen: $TiO_2—O—Ti—O—O_2Ti$. Zunächst könnte man auch diese Gruppierung für ziemlich schwach in bezug auf Außenwirkung halten, doch kommen die einzelnen *O*-Ebenen in ziemliche Nähe zu den O_2-Ionen der TiO_2-Ebene, so daß die anziehende Wirkung des *Ti*-Teiles völlig übertönt wird durch die abstoßenden Kräfte des *O*-Teiles. Man könnte auch im Sinne einer groben Veranschaulichung sagen, die TiO_2-Ebenen seien in sich elektrisch abgesättigt, wirken also nach außen überhaupt nicht, wogegen die zwei nicht abgesättigten *O*-Ebenen beiderseits einander abstoßen[1]).

Vielleicht ist es gestattet, an dieser Stelle im Anschlusse an die Schlußreihung der Flächen nach ihrem Kohäsionsverhalten auf Erfahrungen aufmerksam zu machen, die aus den Trachtstudien am Zinnstein hervorgingen[2]).

Der Zinnstein ist nach Vegard (a. a. O.) seiner Struktur nach mit Rutil gleichzusetzen, nur die absoluten Abmessungen zeigen kleine, dem Ersatz des *Ti* durch *Sn* entsprechende Unterschiede.

Die Überprüfung der Zinnsteintrachten legte die Frage nahe, in welcher Weise die beobachteten, trachtbeherrschenden Flächen mit dem inneren

1) Im Falle des Rutils gibt auch die rein geometrische Behandlung nach Niggli und Schiebold (a. a. O.) ohne Rücksicht auf die elektrostatischen Verhältnisse eine ganz annehmbare Lösung. Die 110-Ebenen lassen zwischen sich tatsächlich auffallend große »extrakomplexare Räume« frei, welche der Spaltung nach 110 entsprächen.

2) Tertsch, Trachtstudien am Zinnstein. — Denkschr. d. Akad. d. Wiss. Wien, math. naturw. Kl. **84**, 563, 1908.

Gitterbau zusammenhängen. Becke hatte in einem Vortrage auf dem Naturforschertage in Dresden (1907) den Gedanken ausgesprochen, es müßten sich die relativen Zentraldistanzen der einzelnen Flächen in die gleiche Reihe einordnen lassen wie die Flächeninhalte der Elementarparallelogramme des zugrundeliegenden Raumgitters. Bei dem Zinnstein ergab sich damals als die wahrscheinlichste Annahme die Wahl eines einfachen, aber diagonalgestellten, quadratischen Prismas als Elementarzelle. Die auf dieser Grundlage zu erwartende Reihung der Zentraldistanzen der Flächen (nach zunehmender Maschengröße) ergab: 110, 100, 001, 111; dagegen waren die beobachteten relativen Zentraldistanzen für die einzelnen Flächen innerhalb folgender Grenzwerte eingeschlossen:

0,431 — 1,264,	0,608 — 1,560,	0,802 — 2,610,	0,934 — 3,558.
110	100	111	001

Hier ergab sich also aus den Zentraldistanzen genau jene Reihung, die auch aus den Kohäsionsberechnungen und aus der beobachteten Spaltbarkeitsreihe hervorgeht. Die damals nicht erklärliche Umstellung von 111 und 001 findet heute in der neuen Atomgittervorstellung eine einfache Deutung. Natürlich muß auch der Satz Beckes entsprechend modifiziert werden und würde heute etwa so zu formulieren sein: »Die aus den Grenzwerten der relativen Zentraldistanzen eines Minerales ermittelte Reihenfolge von Kristallflächen muß übereinstimmen mit der aus dem Raumgitter unter Beachtung seines elektrischen Zustandes erschlossenen Reihe von Flächen mit zunehmender Kohäsion.«

In ganz analoger Weise wie bei Rutil wurde das Anatasgitter überprüft. Die bezüglichen Werte sind:

Mittelion	100	001	110	111	
Ti	+ 0,756 — 0,194	+ 0,750 — 0,347	+ 0,537 — 0,139	+ 0,736 — 0,193	in *K*-
	+ 0,562	+ 0,403	+ 0,398	+ 0,543.	Einheiten
O	+ 0,492 — 0,682	+ 0,668 — 1,142	+ 0,130 — 0,548	+ 0,263 — 0,626	
	— 0,190	— 0,474	— 0,418	— 0,363	

In diesem Falle erwies sich seltsamerweise die 110 als hervorragende Strukturfläche, und die Durchrechnung mit *Ti* als Mittelion schien völlig zu versagen. Auch hier kann das endgiltige Bild erst gewonnen werden, wenn wieder die beiden Kräftesummen ihrem Gewichte entsprechend vereinigt werden.

Man erhält dann:

	100	001	110	111	
Ti-Gitter	+ 0,562	+ 0,403	+ 0,398	+ 0,543	in *K*-
2 *O*-Gitter	— 0,380	— 0,948	— 0,836	— 0,726	Einheiten
Kombiniert $Ti + O_2$	+ 0,182	**— 0,545**	— 0,438	— 0,183	

Die entsprechenden Flächenreihungen mit zunehmender Kohäsion sind dann:

Mit *Ti* = Mittelion:	110	001	111	100
» *O* = »	001	110	111	100
Kombinierte Reihung $Ti + O_2$:	**001**	110	111	100

Wenn auch die überragende Bedeutung der 001-Fläche hinsichtlich der Spaltung unzweideutig zum Ausdrucke kommt, muß doch zugegeben werden, daß die endgiltige Rechnung: 110 $>$ 111 den Tatsachen nicht entspricht, da zwar die 111-Spaltung für Anatas angegeben wird, aber nicht eine 110-Spaltung. Schon der bloße Anblick der Vegardschen Anatasstruktur ließe in der mächtigen extrakomplexaren Baulücke nach 110 (vgl. Niggli a. a. Orte) vermuten, daß nach dieser Ebene eine geringe Kohäsion besteht. Man könnte im Falle der 100 und 110 schon deshalb unbedenklich auf die alte Bravaissche Formulierung zurückgreifen, weil beide Ebenen immer mit der ganzen Gruppe TiO_2 besetzt sind, man also fast an Molekülgitter denken könnte. Es ist nun sehr lehrreich, daß die obige Durchrechnung die 100 ganz deutlich aus der Zahl der spaltverdächtigen Flächen ausschaltet, nicht aber die 110. Die Hauptspaltungsfläche 001 ist im Gitter sofort daran erkennbar, daß wieder zwischen die *Ti*-001-Ebenen je 2 *O*-Ebenen eingeschaltet sind, die aufeinander kräftig abstoßend wirken.

Theoretisch ist das Zusammenvorkommen einer pyramidalen Spaltung mit einer basischen wenig verständlich. Eine falsche Deutung des Gitters ist bei der außergewöhnlichen Übereinstimmung zwischen Beobachtung der Spiegelungsintensitäten und Rechnung gerade im Falle des Anatases kaum denkbar. Man könnte allenfalls der (111) einen anderen, etwa einen Gleitflächencharakter zuschreiben[1]. Jedenfalls bedarf diese Frage noch der völligen Klärung.

Zusammenfassend kann aber betont werden, daß auch die bezüglich des elektrischen Zustandes modifizierte Bravaissche Kohäsionsvorstellung im Rutil und Anatas den Hauptspaltungsflächen nach ihre volle Bestätigung findet.

---

1) Nach (111) treten bei Anatas auch Zwillingsbildungen auf.

Eine zweite interessante Frage, die durch das Studium der beiden Strukturen angeregt wird, ist jene, wieso gleiche Bausteine zu so verschiedenen Strukturen zusammentreten können.

Die Tatsache, daß die Lagerungen der Bausteine in beiden Fällen verschieden dicht sind, läßt ein Aufbauen der Struktur aus den einzelnen Atomen, bzw. Ionen nach dem einfachen Prinzip der dichtesten Kugelpackung nicht zu. Bei Rutil sind die für die Atombereiche von Bragg u. a. angegebenen Radien zu groß, für Anatas teilweise (in der Richtung der *c*-Achse) zu klein. Dabei wurde für *Ti* der Atomradius mit 1,40 und für *O* mit 0,70 angenommen. Der in beiden Mineralen gemessene Abstand der Atomzentren von *Ti* und *O* mit 1,99, bzw. 1,95, oder wenn Nigglis Auffassung (a. a. O.) zugrunde gelegt wird, gar mit 1,90 ist mit dem Werte $1{,}40 + 0{,}70 = 2{,}10$ ganz unvereinbar[1]). Nun ist natürlich nicht von der Hand zu weisen, daß die Ionen *Ti* und *O* andere Konfigurationen aufweisen als die Atome selbst. Aber selbst mit dieser Hilfsannahme wird die Verschiedenheit in der Packung für Rutil und Anatas nicht erklärbar. (Vgl. die Fig. 1 u. 2, S. 295/6.)

Es fragt sich, ob man überhaupt berechtigt ist, auch nur in erster Annäherung die Atombereiche als Kugeln aufzufassen und daraus dann die nötigen Strukturen abzuleiten. Rinne hat (l. c.) schon darauf hingewiesen, daß z. B. unter Umständen drehellipsoidische Atombereiche den Tatsachen besser genügen, doch sind seine Beispiele durchweg noch mit einer sehr weitgehenden Annäherung aus dem Prinzip der Kugelpackung zu erklären.

Es ist vielleicht nicht unangebracht, hier wieder die Frage des »Fundamentalbereiches« eines Bausteines im Sinne von Schönflies[2]) zu berühren.

In dem Falle eines einfachen Würfelgitters wäre auch der Fundamentalbereich jedes Bausteines des Gitters würfelig. Geht man von einem innenzentrierten Würfelgitter aus, so zeigt sich der Fundamentalbereich als

---

1) Rinne gibt in seinen »Bemerkungen über Raumformeln« (Ztschr. f. phys. Ch. **100**, 408, 1922) für den Durchmesser des *O*-Atombereiches 1,26 ÅE., also für $r_O = 0{,}63$ ÅE. an. Bragg hat in Phil. Mag. (6) **40**, 169, 174 (1920) diesbezügliche Angaben gemacht. Aus den ermittelten Werten für die Gitterabstände der Gruppe: *MgO*, *MgS*, *CaO*, *CaS* usw. ergibt sich für *S* der Durchschnittswert $r_s = 1{,}08$ (nicht 1,02!) und für $r_O = 0{,}695$, also rund 0,70. Selbst der von Rinne angenommene, niedrigere Wert $r_O = 0{,}63$ würde für den kürzesten Mittelpunktsabstand der *Ti*- und *O*-Atome mit 1,90 keine befriedigende Übereinstimmung ergeben ($1{,}40 + 0{,}63 = 2{,}03$), nur für das von Vegard immer zusammengefaßte Paar $Ti{-}O_2$ in der Richtung der [110] erhält man ein angenähert befriedigendes Zahlenergebnis, da 1,99 dem Werte 2,03 tatsächlich sehr nahe steht. In der Fig. 1 entspricht der Radius des kleinen gestrichelten Kreises für den Atombereich des *O* dem Werte $1{,}99 - 1{,}40 = 0{,}59$, eine Größe, die zwar dem Rinneschen Zahlenwerte nahe steht, aber doch nicht mit diesem gleich ist. Auf keinen Fall läßt sich aber mit all diesen Zahlenwerten der Anatasbau nach dem Prinzipe der Kugelpackung erklären.

2) Schönflies, Über Kristallstruktur. — Ztschr. f. Krist. **54**, 545 u. **55**. 321 (1915).

Oktaeder mit abgestumpften Ecken, wobei die Oktaederflächen die Form regelmäßiger Sechsecke besitzen. Bei flächenzentrierten Würfeln ist endlich der Fundamentalbereich ein Rhombendodekaeder[1]). In allen diesen Fällen ist die Vollsymmetrie des tesseralen Systemes unter mehr oder minder bedeutender Annäherung an die Kugelsymmetrie verwirklicht.

Im Falle des Rutils liegt ein innenzentriertes, quadratisches Prisma vor. Im Hinblicke auf die Notwendigkeit, noch je zwei O-Atome unterzubringen, ließe sich auch bei Verwendung eines der Kugelsymmetrie angenäherten Ti-Iones die tetragonale Endsymmetrie ganz gut verstehen. Der Schnitt nach 110 gestattet einen leichten Überblick über die Verhältnisse. Man erhält dabei einfach nach dem Prinzip der dichtesten Kugelpackung ungefähr die wirklichen Dimensionen, nur sollte die diagonale Quererstreckung größer sein, die Vertikaldimensionen könnten dagegen um ganz kleinwenig kleiner sein. Betrachtet man dagegen die merkbaren Differenzen gegenüber der Kugelpackung als schwerwiegender, so läge schon hier der Verdacht nahe, daß dem Ti-Atom bzw. -Ion keine der Kugelsymmetrie unmittelbar nahestehenden Konfiguration zukommt. (Vgl. Fig. 1, S. 295.)

Noch auf einen anderen, interessanten Umstand sei in der Rutilstruktur hingewiesen. Die Zeichnung der 110-Ebene zeigt, daß die zentrisch zwischen zwei Ti-001-Schichten eingelagerten Ti-Atome die ihnen zukommenden O-Atome rein räumlich genommen in der gleichen Richtung gelagert haben könnten wie die darüber oder darunter liegenden Ti-Schichten. Welcher Grund kann dafür maßgebend sein, daß in den aufeinander folgenden Schichten die Achsen der Ti-O_2-Gruppe um 90° gegeneinander verdreht sind? Vielleicht darf man auch hier die elektrostatischen Kräfte zur Erklärung heranziehen. Stellt man sich nämlich die Ti-O_2-Baugruppe in allen Horizontalschichten gleich gerichtet vor, was eine sehr kompakte Lagerung gäbe, so würden je zwei O-Atome nur 1,655 ÅE. als Mittelpunktsabstand haben, also sozusagen direkt aneinander liegen, wogegen ihre Zentren in der tatsächlichen Anordnung in den übereinander liegenden Schichten um 2,75 ÅE., bzw. in der gleichen Horizontalebene um 2,42 ÅE. voneinander abstehen. Es ist gewiß merkwürdig, daß bei gleich dichten Lagerungsmöglichkeiten jene Struktur zur Ausbildung kommt, in der gleichartige, also sich gegenseitig abstoßende Ionen möglichst große Abstände erreichen.

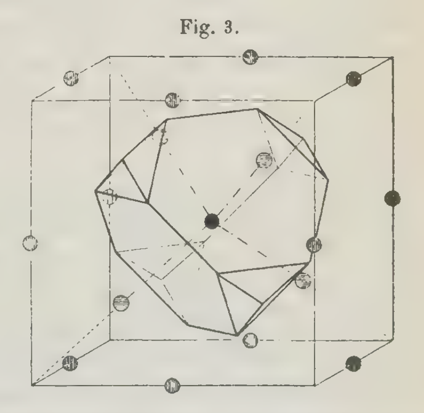
---

1) Beckenkamp hat in seiner Arbeit: Über die Kristallstruktur der kristallisierten Formen des SiO_2 usw. (Zentralbl. f. Min. 1917, 353 ff.) andere »Elementarkörper« für die drei tesseralen Gittertypen angegeben. Das erklärt sich aber daraus, daß er »den von den nächstbenachbarten Gitterpunkten begrenzten Raum« sucht, der selbst also im Mittelpunkt (= Schwerpunkt) kein Massenteilchen besitzt. Hier handelt es sich aber um jenen Raum, der dadurch entsteht, daß man zwischen dem als Zentrum angenommenen Baustein und jedem der diesem zunächstgelegenen Nachbarn mittwegs eine zur Verbindungslinie normale Grenzebene zieht und so den »Fundamentalbereich« nach Schönflies abgrenzt.

Während bei Rutil eine tesserale Vollsymmetrie, also eine weitgehende Annäherung an die Kugelsymmetrie für das *Ti* als den Hauptträger des Gitters ohne allzu große Schwierigkeiten denkbar ist, liegt der Fall bei Anatas anders. Bei diesem Minerale liegt eine einfache Diamantstruktur vor, in der Richtung der Ti-O_2-Gruppe (gleichzeitig c-Achse) tetragonal verzerrt. Ist nun der Diamanttypus mit einer einfachen Kugelpackung überhaupt verträglich? Von den acht Teilwürfelchen des flächenzentrierten Würfelgitters sind bei dem Diamanttypus bloß vier, tetraedrisch verteilte, mit einem zentralen Baustein belegt. Das widerspricht dem Prinzipe der dichtesten Packung, da entweder alle acht oder gar keines der Teilwürfelchen raumzentriert sein müßten. Das flächenzentrierte Gitter ist das kompakteste. Ein Einschalten neuer Bausteine in die Zentren der Teilwürfelchen ist entweder nur bei Verwendung sehr kleiner, andersartiger Bausteine möglich, wie dies die Fluorionen im Flußspatgitter zeigen, oder führt bei Benutzung der gleichen Bausteine zu einer Lockerung, wobei schon gar nicht einzusehen ist, warum bloß vier Teilwürfelchen neu belegt werden.

Die Frage erscheint aber sofort in anderem Lichte, wenn man die Vorstellung der Bausteine als kugelähnliche Formen fallen läßt. Konstruiert man wieder bei jedem Bausteine des Diamants den Fundamentalbereich, so ergibt sich die Kombination eines Tetraeders mit dem Rhombendodekaeder, also keine tesserale Vollsymmetrie mehr. Die Tetraederflächen sind wieder regelmäßig sechsseitig umrissen. Charakteristischerweise sind die Bausteine der beiden ineinander gestellten flächenzentrierten Würfelgitter in den korrespondierenden Formen ausgebildet, d. h. haben die Fundamentalbereiche des einen Gitters Form und Lage des positiven Tetraeders, so kommt dem zweiten Gitter das negative Tetraeder zu. Erst die Vereinigung beider ergäbe die Vollsymmetrie wie bei Diamant; der einzelne Baustein hat aber sicher keine der Kugel angenäherte Symmetrie[1]. (Fig. 3.)

Fig. 3.



Fundamentalbereich des Bausteines der Diamantstruktur.
Das flächenzentrierte Hauptgitter (vertikal schraffierte Scheibchen) ist um die halbe Würfelkantenlänge verschoben, um einen Baustein in den Mittelpunkt zu bekommen (schwarzes Scheibchen). Das eingebaute, zweite flächenzentrierte Gitter ist durch horizontal schraffierte Scheibchen gekennzeichnet.

[1] Die hier behandelte Frage des Fundamentalbereiches der Bausteine in den verschiedenen Gitterformen ist nicht gleichwertig mit der »Mindestsymmetrie der Atome«, wie sie zuerst von Johnsen behandelt ward.

Gibt man nun dem *Ti* im wesentlichen die Tetraedersymmetrie, so ist die Art der Anlagerung der *O*-Atome interessant. Zwei gleichartige Atome müssen wohl diametral und in gleicher Entfernung vom *Ti*-Mittelpunkt verteilt werden. Damit sind aber die beiden ungleichen Enden einer der vier dreizähligen Achsen ausgeschaltet, sonst müßte ein *O*-Atom auf einer Tetraederecke sitzen, das andere dagegen auf der gegenüberliegenden Flächenmitte, wodurch eine Ungleichheit in der Bedeutung beider *O*-Atome zum Vorschein käme, die in keiner Weise durch die Tatsachen gerechtfertigt wäre. Da ein Tetraeder drei Paare einander gegenüberliegender, gleichartiger Kanten hat, müssen die *O*-Atome sozusagen rittlings auf zwei solche Gegenkanten aufgesetzt werden.

Hier liegt vielleicht ein weiterer Grund vor, warum beim Rutil die aufeinander folgenden 001-Schichten mit den Achsen der Ti-O_2-Gruppe gegeneinander um 90° verwendet sind. Ein Blick auf das 110-Gitter des Rutiles zeigt sofort, daß die noch freien vier Tetraederkanten nun ebenfalls je ein *O*-Atom der Nachbargruppen angelagert haben. Es ist dies genau jene Verteilung der vier nächstgelegenen *O*-Atome (1,90 ÅE. Distanz), auf die Niggli bei seiner Kritik der Vegardschen Deutung (a. a. O.) aufmerksam machte. Es muß allerdings zugegeben werden, daß diese vier *O*-Atome beim Rutil nicht genau vierzählig um die Ti-O_2-Achse verteilt sind. Ob hieraus auf eine noch niederere Symmetrie des *Ti*-Iones geschlossen werden darf, oder ob es sich um eine Art Spannungserscheinung infolge der möglichst dichten Lagerung handelt, ist wohl kaum klar zu überblicken.

Sehr hübsch ist diese Anordnung der *O*-Atome auf den angenommenen Tetraederkanten des *Ti*-Iones auch in der 110-Ebene des Anatases zu sehen. Auch hier zeigt sich übrigens, daß die vier der Ti-O_2-Gruppe nicht angehörenden *O*-Atome wieder nicht einfach vierzählig geordnet sind. Sie liegen zwar in Winkelabständen von je 90° (im Gegensatz zur Rutilstruktur), aber in ungleichen Höhen. Zwei sind etwas oberhalb, zwei etwas unterhalb der *Ti*-Mitte jeweils einander gegenüber angeordnet. Dem *Ti*-Ion käme also im Anatas nach der *O*-Verteilung eine tetragonal bisphenoidische Symmetrie zu, im Rutil dagegen eine rhombisch-bisphenoidische [1]). Schon dieser Wechsel läßt es zweifelhaft erscheinen, daß das *Ti*-Atom an sich wirklich eine dieser Symmetrien besitzt, und macht es wahrscheinlicher, daß die

---

1) Vgl. hierzu die interessanten Ausführungen von A. Johnsen (Über Struktur und Symmetrie der Mineralien Anatas, Rutil, Zirkon und Xenotim. — Zentralbl. f. Min. usw. 1919, 97), der vom Standpunkt der erforderlichen Minimalsymmetrie der Gitterbausteine zu dem gleichen Ergebnis gelangt. Immerhin liegt hier das Problem insofern etwas anders, als nicht um die unterste Symmetriegrenze gefragt wird, sondern um die oberste. Durch Einengen in zwei Grenzen wird sich vielleicht dort einmal die Bausteinsymmetrie bestimmen lassen.

besonderen Anordnungen allein eine leichte Verzerrung der ursprünglichen Symmetrie hervorrufen[1]).

Die Stellung des sogenannten *Ti*-Tetraeders ist auch bezeichnend. Im Anatas müssen, genau so wie im Diamant, zwei Orientierungen vorliegen. Nach der Orientierung der *O*-Atome und der Vermutung, daß diese an den Kanten des *Ti*-»Tetraeders« liegen, müßte angenommen werden, daß, im Gegensatz zur tesseralen Normalstellung, im Anatas die *Ti*-»Tetraeder« gegen die 100 eine Fläche und nicht eine Kante kehren. Um nun die tetragonale Symmetrie zu erzielen, müssen die oberen Tetraederkanten einmal parallel der Kante [100] und dann im eingeschalteten, zweiten flächenzentrierten Gitter wieder parallel zu [010] liegen. Übrigens ist im Rutil ein ähnlicher Fall, insofern die Ti-O_2-Baugruppe abwechselnd in zwei um 90° verwendeten Stellungen auftritt.

Da bei der angenommenen Tetraedersymmetrie des *Ti* und dem Anschluß der zwei von Vegard zur Baugruppe gerechneten *O*-Atome eine deutliche vierzählige Drehspiegelachse zustande kommt, ist bei Parallelordnung aller Ti-O_2-Gruppen und möglichst dichter Lagerung dieser Gruppen, wie sie im Anatas vorliegt, die tetragonale Symmetrie gegeben[2]). Die Notwendigkeit der viel komplizierteren, aber auch kompakteren Rutilstruktur ist dagegen nicht so einfach einzusehen, es müßte denn ein Zwang, eine noch dichtere Packung einzugehen, für diese an sich recht seltsame Struktur verantwortlich gemacht werden.

---

1) Dies um so mehr, als ein Abweichen von der tesseralen Tetraedersymmetrie für das *Ti* sofort den Verlust der dreizähligen Achsen zur Folge hätte. Da Verf. der Überzeugung ist, daß bei den kristallisierten Elementen, bei denen also Änderungen in der Elektronenzahl nicht zu erwarten sind, die Gittersymmetrie im wesentlichen schon durch die Bausteinsymmetrie bedingt sein muß, ist das Auftreten eines hexagonalen Gitters vom *Mg*-Typus, wie es Hull (Phys. Rev. (2) **18**, 88, 1921) für das *Ti* durch eine dem Debye-Verfahren analoge Methode ermittelte, ohne dreizählige Achse schwer denkbar. Man könnte sich vorstellen, daß bei dem einen der zwei ineinander gestellten, hexagonalen Gitter alle *Ti*-Tetraeder trigonal, bzw. hexagonal geordnet auf einer Fläche aufstehen, wogegen das zweite hineingestellte Gitter seine *Ti*-Tetraeder genau verkehrt, auf der Spitze stehend, orientiert hat. Übrigens wurde schon in des Verf.s Arbeit (Kristallogr. Bemerkungen zum Atombau. — Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss., math. naturw. Kl. (1) **129**, 91, 1920) vermutet, daß dem Titan eine Tetraedersymmetrie zukomme, damals allerdings noch in der Erwartung tesseraler Kristallisation.

2) Es läßt sich allerdings nicht verschweigen, daß der gleiche Typus chemischer Verbindungen (AB_2) im Flußspat und Pyrit zu vollkommen tesseralen Kristallen führt. Ein Zwang für die bloße tetragonale Symmetrie lag also nicht vor. Man braucht nur sich bei Rutil die ganze Ti-O_2-Gruppe in den Richtungen der drei Würfelachsen oder den vier Raumdiagonalen kombiniert zu denken, um sofort einen tesseralen Typus zu erhalten. Es ist nicht erfindlich, weshalb dies bei dem Ti-O_2 nie zustande kommt. Sollte das *Ti*-Ion doch eine wesentlich von dem tesseralen Tetraeder abweichende Ionensymmetrie besitzen?

Um jedem Mißverständnisse vorzubeugen, muß aber ganz besonders betont werden, daß alle diese Überlegungen nicht so verstanden werden dürfen, als ob dem *Ti*-Atom womöglich ganz genau die Form des Fundamentalbereiches der Diamantstruktur zukäme. Wichtig war nur zu zeigen, daß die einfache Annahme der Ionenbereiche in Form von Kugeln und die daran schließende Vorstellung dichtester Kugelpackung zur Erklärung der so ungleichen Strukturen von Rutil und Anatas nicht ausreicht und überhaupt im Falle des Diamanttypus (Anatas) unverständlich bleibt. Die neuesten, fortlaufenden Arbeiten Bohrs über das räumliche Atommodell haben den Nachweis erbracht, daß die Elektronenbahnenverteilung um vieles komplizierter ist, als man zunächst annehmen durfte. Das ändert aber nichts an dem Grundgedanken, daß in der Anordnung der Elektronenbahnen dem Atom bzw. Ion eine Symmetrie erteilt wird, die sich letzten Endes in der Kristallsymmetrie der Elemente (bzw. Verbindungen) äußern muß.

Schließlich sei noch die Frage aufgeworfen, ob ein Elektronenverband zwischen *Ti*- und *O*-Ionen zu erwarten ist. Die bisher zur besseren Verdeutlichung verwendete Ti-O_2-Gruppe würde zu einem reinen Molekülgitter führen. Es wäre dann erst noch die Frage zu entscheiden, welche Kräfte nach Absättigung der elektrischen Ladungen der Ionen in dem TiO_2-Molekül noch übrig bleiben, um das Molekülgitter dann noch zusammenzuhalten. Rein vom Standpunkte der Kohäsionsverhältnisse aus wird man der Molekülgitterauffassung, also auch dem Bestande der in sich geschlossenen Ti-O_2-Gruppe nicht ohne weiteres zustimmen können, da jedes *Ti*-Atom (bzw. -Ion) von sechs *O*-Atomen (-Ionen) umgeben ist, von denen vier dem *Ti* sogar enger angepaßt sind als die von Vegard zur Ti-O_2-Gruppe gerechneten, restlichen zwei *O*-Atome. So angenehm die Vegardsche Gruppierung hinsichtlich einer einfachen Beschreibung ist, so darf sie trotzdem nicht so verstanden werden, als käme dieser Ti-O_2-Gruppe eine andere als ein rein geometrisch-fiktive Bedeutung zu.

Zusammenfassend kann aus den Strukturen für Rutil und Anatas gefolgert werden:

1. Die Kohäsion und Spaltbarkeit in Verbindungen ist außer von der geometrischen Anordnung auch noch von dem Zustande elektrischer Ladung der Verbindungsteile abhängig.

2. Die Gesetze einfacher Kugelpackung und die Annahme eines der Kugelsymmetrie möglichst nahestehenden Atombaues ist mit den Beobachtungen bei Rutil und Anatas und überhaupt mit der Ausbildung des Diamantstrukturtypus nicht vereinbar.

3. Der Bereich des *Ti*-Iones besitzt in diesen Mineralen eine dem tesseralen Tetraeder nahestehende Symmetrie, die aber im Rutil und im Anatas in verschiedener Weise etwas herabgemindert erscheint.

Wien, Oktober 1922.

XV. Vorläufige Mitteilung über pyrometamorphe Paragenesen in den Siegerländer Spateisensteingängen.

Von

Hans Schneiderhöhn in Gießen.

(Mit Figur 1—4 und 6—12 auf 6 Tafeln [Tafel II—VII] und Figur 5 im Text.)

Vorbemerkung: Der Druck nachfolgender Arbeit wurde dadurch ermöglicht, daß die Siegerländer Bergbauhilfskasse in Siegen, die Charlottenhütte in Niederschelden und die Grube Heinrichsglück in Salchendorf die Druckkosten der der Arbeit beigegebenen Tafeln übernahmen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, den genannten Gesellschaften auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank abzustatten. Auch Herrn Bergassessor Willing in Eisern danke ich für Anregungen und Unterstützung bei der Arbeit herzlich. Für die Anfertigung der Photographien Fig. 1 und 5 bin ich der Firma E. Leitz in Wetzlar zu Dank verpflichtet.

Vor kurzem machte mich Herr Bergassessor Willing in Eisern, Kreis Siegen, darauf aufmerksam, daß neuerdings Magnetkies in verhältnismäßig großen Mengen auf einer Grube des Siegerlandes vorkommt. Gleichzeitig lenkte er meine Aufmerksamkeit auf die eigenartigen Paragenesen Buntkupferkies-Eisenglanz, sowie überhaupt auf das Problem der Eisenglanz- und Rotspatbildung auf den Siegerländer Gängen, das bislang noch nicht befriedigend geklärt ist.

Das Vorkommen eines dem Typus der Spateisensteingänge so artfremden Minerals wie des Magnetkieses veranlaßte eine vorläufige mikrographische Untersuchung. Sie hatte ebenso wie die Untersuchung der anderen Mineralien das überraschende Ergebnis, daß deutliche pyrometamorphe Umwandlungsreihen festgestellt werden konnten:

1. Eisenspat → Magnetkies + Markasit + Pyrit.
2. Eisenspat → Rotspat oder Eisenglanz.
3. Kupferkies + Eisenspat → Buntkupferkies + Lamellarer Kupferglanz + Eisenglanz.

Da Diabase oder andere Eruptivgesteine, die eine Kontaktwirkung hätten ausüben können, bis jetzt nicht in der weiteren Umgebung dieser Vorkommen gefunden wurden, ist eine Quelle für die umwandelnde Energie noch nicht anzugeben. Andererseits sind solche und ähnliche Paragenesen im Siegerland weit verbreitet, so daß eine regional verbreitete geologische Ursache vorhanden sein muß. Sie ist noch nicht gefunden. Die nachfolgenden Mitteilungen bedürfen also noch der weiteren, besonderen regionalen Ergänzung und sind nur als vorläufig zu betrachten. Weitere systematische mineralogisch-mikrographische Arbeiten über diese und andere Paragenesen der Erzgänge des Siegerlandes sind zur Zeit unter meiner Leitung im Mineralogischen Institut der Universität Gießen im Gange.

Das Material der folgenden Bearbeitung entstammt teils der Sammlung des Herrn Bergassessor Willing, teils eigenen Aufsammlungen bei Befahrungen der betreffenden Gruben.

Die Umwandlung von Eisenspat in Magnetkies, Markasit und Pyrit.

Geologisches Auftreten.

Die magnetkiesführenden Erze kommen auf der 310-, 360- und 410 m-Sohle der Grube Heinrichsglück bei Salchendorf vor. Die Grube baut einen normalen grobkörnigen Spat ab mit wenig Kupferkies und Pyrit. Buntkupferkies, Eisenglanz und Rotspat (Dispersion von Eisenglanz in Eisenspat) fehlen völlig dort. Auf der 310 m-Sohle bildet das Magnetkieserz ein 2—3 m mächtiges liegendes Trum, welches ostwestlich streicht und etwa 10 m weit verfolgt wurde. Nach Westen spitzt es sich allmählich aus, nach Osten wird es von einer westlich einfallenden Querverwerfung abgeschnitten. Auf der 50 m tiefer liegenden Sohle, der 360 m Sohle, ist der Magnetkies an derselben Querverwerfung angefahren, aber in ihrem Hangenden: Er bildet hier eine stockförmige, rechteckige Masse von 8—10 qm Querschnitt und stellt das Verbindungsglied dar zwischen zwei mächtigen Spateisentrümern, die im übrigen durch einen Nebengesteinskeil getrennt sind. Auf der tiefsten Sohle, der 410 m-Sohle, ist im Hangenden und Liegenden derselben Verwerfung abermals Magnetkies angetroffen worden, aber nicht mehr in solchen großen Massen, sondern nur in vielen einzelnen kleinen Nestern innerhalb eines pyritführenden Eisenspates.

In der Nähe der magnetkiesführenden Partien ist der sonst noch ziemlich kupferarme Spat sehr reich an Kupferkies. Auch Pyrit kommt hier in viel größeren Mengen vor als anderswo in der Grube.

Makroskopisch-mineralogische Beschaffenheit.

Die magnetkiesführenden Erze haben eine eigenartige Textur, die in den anderen Erzen des Siegerlandes gar nicht oder nur sehr selten vorzukommen scheint. Wenigstens erwähnt W. Bornhardt[1]) diese Textur an keiner Stelle seines doch so vollständigen und sorgfältigen Werkes. In einer Grundmasse von mittelkörnigem Eisenspat liegen millimeterbreite Lamellen von Sulfiden. Diese Lamellen, die oft mehrere Quadratzentimeter groß werden, sind eben- bis schwach gebogen-lagig. Sie sind zeitweise einander ± parallel, oft divergentstrahlig, vielerorts kreuz und quer durcheinander, oft aber auch im großen und ganzen nach einer bestimmten Richtung, der des Gangstreichens, gestreckt.

Die Spatausfüllungen zwischen den einzelnen Kieslamellen sind meist etwas breiter als diese selbst. Die ganze Textur, die in der Photographie (Fig. 1) eines angeschliffenen Stückes sehr gut zum Ausdruck kommt, erinnert an schriftgranitische Verwachsung.

Der größte Teil des Erzes in diesem Kiesspat ist nun Magnetkies, der schon auf den ersten Blick makroskopisch als solcher zu erkennen ist. Er ist dicht, hellbronzebraun und lebhaft glänzend auf frischem Bruch, bricht muschelig und ist anscheinend ziemlich frei von anderen Einschlüssen. Auf den Grenzflächen gegen Spat hat er oft so lebhafte Anlauffarben, daß man Buntkupfererz vermutet, das aber nirgends mit Magnetkies zusammen beobachtet wurde.

Pyrit kommt ebenfalls in solchen Lamellen im Spat vor, ist aber stets sehr feinspeisig ausgebildet, sieht matt und fahl aus und läßt schon mit bloßem Auge die Anwesenheit zahlreicher mikroskopischer Einschlüsse vermuten. Daneben sind hin und wieder in der ganzen Masse einzelne Kristalle von Pyrit verstreut, meist Würfel mit Oktaeder mit glänzenden Flächen.

Kupferkies bildet fast nie allein für sich die Lamellen, sondern immer nur in Gesellschaft mit Pyrit oder Magnetkies. Dagegen kommt er in unregelmäßigen Partien im Spat in diesen Erzteilen sehr viel häufiger vor als anderswo in der Grube Heinrichsglück.

Andere Erze, wie Zinkblende oder Bleiglanz, treten völlig zurück und sind auch u. d. M. nur in Spuren in dem magnetkiesführenden Spat vorhanden.

Das Nebengestein ist ein dunkler quarziger Tonschiefer. Die Spat- und Kiespartien sind ziemlich mit ihm verwachsen, insofern als sie in die gefältelten Schieferungsflächen hineinfingern. Dabei hört Magnetkies zuerst

---

[1]) W. Bornhardt, Über die Gangverhältnisse des Siegerlandes und seiner Umgebung. Archiv f. Lagerstättenforschung 1910, 2, und 1911, 8, mit mikroskop. Unters. von P. Krusch.

auf, später Pyrit und zuletzt erst Eisenspat. Überhaupt grenzt die magnetkiesführende Partie nicht direkt an das Nebengestein, sondern ist umgeben von einem ebenso entwickelten Pyrit-Spaterz, das seinerseits an Kiesspat des Nebengesteins angrenzt. Die mitunter vorhandenen eckigen Nebengesteinsbruchstücke sind stets mit einer 2—3 cm breiten Schale von reinem Spat umgeben. Nie stößt Magnetkies direkt ans Nebengestein. — Viel seltener als in lamellarer Form kommt Magnetkies in derben unregelmäßigen Massen in Eisenspat vor. Sie haben dann oft pseudobrecciöses Aussehen und führen viel Pyrit und besonders viel Kupferkies.

Mikrographie des Magnetkies-Spaterzes.

Außer den schon mit bloßem Auge sichtbaren Erzen Eisenspat, Magnetkies, Kupferkies, Pyrit, sowie etwas Quarz, beteiligt sich an der im Erzmikroskop erkennbaren Zusammensetzung Markasit sowie höchst feine Verwachsungen Pyrit-Markasit.

Die mikroskopische Untersuchung der Anschliffe im auffallenden Licht enthüllte mehrere Typen.

1. Typus: Lamellarer Pyritspat.

Ein lamellar ausgebildetes Gemenge Pyrit-Eisenspat kommt, wie schon erwähnt, öfters in den Randpartien des Magnetkiesspates auf Grube Heinrichsglück vor. Ferner wurde es auch, aber ohne Magnetkies, auf der IX. Tiefbausohle der Grube Eisernhardter Tiefbau beobachtet.

Der Eisenspat zeigt oft eine ebene Lagentextur, indem millimeterschmale gröberkristalline, in sich richtungsloskörnige Blätter abwechseln mit sehr schmalen Blättern von feinkristallin brecciöser Textur. Diese Blätter sind manchmal schon annähernd so verteilt, wie es der »Schrifttextur« entspricht, aber entsprechen dieser auf größere Erstreckung nie genau. Daß der Spat des Siegerlandes oft eine ebenlagenförmige Abwechslung gröberer und feinkörniger Lagen zeigt, wurde von Bornhardt (I, S. 180) betont und von Krusch (II, S. 452) mikroskopisch verfolgt. Indessen ist die hier vorliegende Textur gegenüber der normal vorkommenden Lagentextur sehr viel schärfer und regelmäßiger ausgebildet, und vor allem sind die Dimensionen der Lagen sehr viel geringer.

Vorzugsweise auf den feinkristallin-brecciösen Spatlagen dringt Pyrit in den Spat ein. Von hier aus wandert er aber auch in den grobkörnigen Spat ein. Die Richtung des Vordringens ist eigentümlich gradlinig. Oft verläßt somit ein Pyritband eine feinkörnige Spatlage an der Stelle, wo sie ihre Richtung ändert, und schießt gradlinig weiter in den grobkörnigen Spat. Eine Bevorzugung von Strukturlinien der Spatkristalle findet dabei nicht statt. Eine fernere Eigentümlichkeit dieses Pyritvordringens wird durch die auch auf anderen Lagerstätten oft bemerkte gute Kristallisier-

barkeit des Pyrits (= Vermögen, meist idiomorphe Kristalle zu bilden) bewirkt. Dadurch treten im Anfangsstadium der Pyritumwandlung viele kleine Pyritwürfel ohne gegenseitigen Zusammenhang auf. Sie sind trotzdem fast alle untereinander parallel orientiert. Bemerkenswert ist, daß die Richtung des Vordringens nicht mit einer Würfelfläche, sondern mit einer Würfeldiagonale zusammenfällt. Die Vordringungsrichtung ist somit eine Dodekaederfläche. In späteren Stadien verwachsen die Pyritwürfel immer mehr miteinander, so daß sie lange, gerade schmale Lamellen bilden, die auf beiden Seiten durch die symmetrisch liegenden Würfelecken ausgezackt sind. Diese Bänder sind je einige hundertstel Millimeter dick und sind zu mehreren zu einer größeren etwa millimeterschmalen Lamelle vereinigt. Zwischen ihnen ist stets Spat. Von diesem Gefüge rührt das eigentümlich feinspeisige fahle und matte Aussehen her, das diese Pyritlamellen makroskopisch haben.

2. Typus: Spat mit Magnetkies, Markasit und Pyrit.

Als Ganzes gesehen, haben in diesem Typus die Lamellen noch dieselben Dimensionen und Begrenzungen wie im ersten Typus. In sich haben sie aber andere Zusammensetzung und anderes Gefüge.

Innerhalb der Erzlamellen (Fig. 2 und 3) sind gerundete Schläuche, aus Magnetkies bestehend, vorhanden. Um sie herum ziehen sich konzentrische, rhythmische Bänder von Pyrit, Markasit, Markasit-Pyritgemenge und Eisenspat. Da in einer Lamelle oft viele Magnetkiesschläuche hintereinander folgen, umrahmen jeweils nur die inneren Umwandlungsbänder die einzelnen Magnetkieszentren, während die äußeren Bänder mehrerer Magnetkieszentren miteinander verfließen. Die äußeren Bänder ziehen sich dabei mehr in die Länge und schmiegen sich immer mehr der Längsrichtung und den begrenzenden Flächen der ganzen Lamelle an. Die Magnetkiesschläuche sind meist nur in breiten Lamellen. Die schmäleren Lamellen bestehen oft nur aus mehreren rhythmisch angeordneten und etwas gewundenen Pyrit-Markasitbändern mit schmalen Spat- und Pyritzwischenlagen.

Die räumlichen Verhältnisse der ganzen Lamellen und der Magnetkiesschläuche innerhalb des Eisenspatganges sind folgende: Die Lamellen verlaufen im großen und ganzen ± parallel den Salbändern im Gangstreichen. Die Magnetkiesschläuche innerhalb der Lamellen verlaufen in der linearen Richtung des größten Gangeinfallens.

Bei stärkerer Vergrößerung (Fig. 4) ergibt sich folgendes Bild:

Der Magnetkiesschlauch ist meist recht rein und einschlußfrei. Nur einige winzige Pyritoktaeder oder würfelige Pyritskelette sind hin und wieder darin zu sehen. Umgeben ist aller Magnetkies stets von einer Zone von ganz dicht gestellten parallelorientierten winzig kleinen Pyritoktaedern. Diese Zone wird 0,01—0,05 mm breit, die einzelnen Pyritoktaeder sind im Durchschnitt 0,002 mm groß. Nach außen geht die Pyritzone mit oder ohne

Zwischenschaltung eines ca. 0,01 mm breiten Eisenspatbandes in mehreren Bändern eines wechselnd zusammengesetzten Markasit-Pyritaggregates über, die stets wieder von Eisenspatbändern getrennt sind. Nach außen häufen sich in diesen Bändern die Pyrite, nach innen Markasit und Pyrit. Markasit allein bildet fasrig-blättrige Aggregate, die senkrecht stehen zur Hauptlamellenausdehnung und auf der Bänderrichtung. Nach außen sind sie begrenzt von zackigen Kristallflächen. Die Natur als Markasit ergab sich durch die genau gleiche Härte wie Pyrit, die ähnliche Farbe und Anätzbarkeit, wogegen er im polarisierten auffallenden Licht deutlich anisotrop ist. Die Gemenge von Markasit und Pyrit, die in manchen Bändern vorherrschen, sind äußerst feinkörnig. Beide Sulfide sind nur durch einen geringen Farbenunterschied, sowie im polarisierten Licht zu unterscheiden. Öfters sind beide so miteinander verwachsen, daß blättrige oder fasrige Individuen des einen oder anderen Stoffes abwechselnd miteinander verwachsen sind. Idiomorphe Pyrite treten in diesen Bändern nicht auf.

In dem Magnetkies und in den unmittelbar anstoßenden oktaedrischen Pyritbändern befinden sich oft unvermittelt sehr viel größere Pyrite, meist in würfeligen Skelettformen, die Zwischenräume mit Eisenspat ausgefüllt.

3. Typus: Spat mit vorwiegend Magnetkies.

Dies ist die häufigst vorkommende Form. Die Lamellen bestehen fast ausschließlich aus Magnetkies. Einschlüsse von Pyrit sind selten. Nur die Grenzen gegen den Eisenspat sind oft mit einem ganz schmalen Saum von Pyritoktaedern, meist nur mit einer einzigen Lage besetzt. Ebensooft grenzt aber auch Magnetkies direkt an den Spat. Markasit fehlt fast völlig. Pyrit in größeren Massen ist selten. Das Gefüge des Magnetkieses läßt in breiten Lamellen nur am Rand gegen den Eisenspat hin oft ein orientiertes Wachstum erkennen. Hier sind die Individuen manchmal langgestreckt. Sie und ihre Zwillingsstreifung verläuft dann parallel der Grenze. Schmälere Lamellen sind oft vollständig orientiert und bilden größere Einzelkristalle, die geradlinig beiderseitig begrenzt sind und deren Zwillingslamellen diesen Grenzen parallel laufen. Wenn diese Lamellen sehr flach zur Ebene des Anschliffs liegen, kann man manchmal mit Hilfe eines Immersionssystems die Grenzfläche Magnetkies-Eisenspat in die Tiefe des Anschliffes hineinverfolgen. Stets gewahrt man da sehr flache sechsseitige Pyramidenendigungen oder Basisflächen mit sechsseitiger Streifung. Die Lamellen sind also nach der Basis ausgedehnte Einzelkristalle, und die Zwillingslamellen darin entsprechen wohl der beim Magnetkies öfters beobachteten Verzwillingung nach einer Pyramide erster Stellung des hexagonalen Systems. — Im Innern größerer Magnetkieslamellen ist ein richtungsloskörniges Aggregat von allotriomorphen Individuen, die ebenfalls alle verzwillingt sind.

Das Verhältnis der anderen Sulfide und des Quarzes zu Magnetkies und Markasit.

Magnetkies, Markasit und der innerhalb der Lamellen auftretende Pyrit sind deutlich jünger als Quarz, Zinkblende, Kupferkies und Bleiglanz. Diese sind hier wie überall im Siegerland jünger als Eisenspat. Etwas jünger, vielleicht auch gleichaltrig mit Eisenspat ist der vereinzelt in Form idiomorpher Kristalle vorkommende Pyrit. Es können somit die Ergebnisse von Bornhardt und Krusch über das Altersverhältnis der normalen Gangmineralien vollauf bestätigt werden.

Im Kontakt des Magnetkieses mit anderen Erzen ist keinerlei Umwandlung dieser zu beobachten. Sie werden lediglich verdrängt.

Frühere Beobachtungen über das Vorkommen von Magnetkies und Markasit in den Siegerländer Spateisensteingängen.

Bornhardt erwähnt im ersten Band (I, S. 368), daß »Magnetkies auf den Mineralgängen des Rheinischen Schiefergebirges so gut wie unbekannt« sei. Später (II, 283—286) berichtet er von einem Handstück, mit Magnetkies von der Grube Storch und Schöneberg, das nach seiner Beschreibung in manchen Einzelheiten mit dem soeben beschriebenen Vorkommen von Heinrichsglück große Ähnlichkeit hat. So bildet der dortige Magnetkies Schnüre im Spateisenstein und hat sogar »Andeutungen von konzentrischer Struktur«. Weitere Proben hat Bornhardt nicht erhalten können. Auch Herr Bergassessor Willing berichtete mir, daß er sich längere Zeit hindurch vergeblich bemüht hat, weiteren Magnetkies von Storch und Schöneberg zu erhalten. — Ferner teilt Krusch (II, S. 459) eine mikroskopische Beobachtung mit, daß er (bei Dünnschliffen) im auffallenden Licht dunkle Stellen im Pyrit bemerkt hat, die eine unverkennbare Ähnlichkeit mit Magnetkies zeigen.

Markasit in den Siegerländer Gängen wurde (Bornhardt I, 367) bisher nur in Klüften beobachtet, und zwar viel seltener als Pyrit. Es handelt sich hierbei zweifellos um sekundäre Bildungen aus absteigenden sauren Sulfatwässern, die ganz anderer Entstehung sind als die mit Magnetkies vorkommenden bänderigen Massen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die magnetkiesführenden Erze der Grube Heinrichsglück bei Salchendorf enthalten sämtliche Erze und Gangarten in derselben Ausbildung und Altersfolge wie die normalen Siegerländer Spateisensteingänge. Ihr besonderes Kennzeichen, das sie von allen seither bekannten Erzen des Rheinischen Schiefergebirges unterscheidet, bildet das Auftreten einer jüngeren

Generation von Eisensulfid, in Form von Magnetkies, Pyrit und Markasit. Diese Erze treten in wechselnden Mengen auf, aber stets in Form merkwürdig gestalteter und verteilter Lamellen, die sich teilweise an millimeterschmale feinkörnig-brecciöse Spaltlagen anschließen. Am häufigsten ist die fast ausschließliche Ausfüllung der Lamellen mit Magnetkies. Wo alle drei Eisensulfide auftreten, bildet Magnetkies den Kern von Schläuchen, um die herum zunächst Pyrit, dann ein Gemenge von Markasit und Pyrit und endlich Markasit allein in konzentrischen Bändern sich legt, stets unterbrochen von ebenso konzentrischen unverkiesten Spatlagen. Es ist also aus diesen Erscheinungsformen zu folgern, daß längs dieser Lamellen eine Verdrängung des Spates durch Eisensulfide stattgefunden hat, wobei vom Zentrum ausgehend sich zuerst Magnetkies gebildet hat, sodann Pyrit, und zuletzt ein Pyrit-Markasitaggregat als gleichzeitige Bildung oder reiner Markasit. Die Verdrängung des Spats geschah rhythmisch, in der Art der Liesegangschen Diffusionsfällungen. Hierauf deutet die Struktur der Schläuche, sowie das Vorkommen konzentrischer unverkiester Spateisenbänder zwischen je zwei Kiesbändern. Wo ältere Pyrite schon im Spat vorhanden waren, wurden sie angefressen und bilden heute skelettartige würfelige Reste im Magnetkies.

Deutung des Magnetkiesvorkommens.

Die beobachtete Altersreihe: Magnetkies → Pyrit → Pyrit-Markasitaggregat → Markasit ist eine Temperaturreihe. Allen, Crenshaw und Johnston[1]) stellten fest, daß Magnetkies die bei höherer Temperatur bestandfähige Form ist. Und zwar befinden sich Magnetkies und Pyrit bei ungefähr 565° im Gleichgewicht bei einem Partialdruck des Schwefels von ungefähr 5 mm. Oberhalb 565° ist Magnetkies beständig, unterhalb 565° wandelt er sich in Pyrit um. Die Umwandlungstemperatur erhöht sich wesentlich mit wachsendem Druck.

Dieselben Forscher klärten auch das physikalisch-chemische Verhältnis zwischen Pyrit und Markasit. Da beide im Verhältnis der Monotropie zueinander stehen, lassen sich Gleichgewichtsbedingungen für die metastabile Form, den Markasit, natürlich nicht angeben. Vielmehr wird seine Bildung nur durch gewisse Lösungsgenossen und innerhalb gewisser

---

1) E. T. Allen, J. L. Crenshaw, J. Johnston und E. S. Larsen: Die mineralischen Eisensulfide. Zeitschr. anorg. Chem. 1912, **76**, 201—273. Neuere Arbeiten über das System *FeS—FeS*$_2$: J. H. L. Vogt, Die Sulfid-Silikatschmelzlösungen. Norsk geol. Tidsskrift, 1917, **4**, p. 97, bes. p. 33—39.

J. H. L. Vogt, The physical chemistry of the crystallization and magmatic differentiation of igneous rocks. Journ. of geol. 1921, **29**, bes. p. 324—325.

W. Eitel, Studien über die Genesis der Einschlüsse des Bühlbasaltes. Abh. Senckenb. Naturf. Ges. 1920, **37**, 139—175.

Temperaturgebiete begünstigt. Über 450° wandelt sich Markasit mit merklicher Geschwindigkeit in Pyrit um. Nur unterhalb dieser Temperatur und bei Gegenwart von sauren Lösungen wird seine Bildung begünstigt. Dabei bildet sich Markasit allein bei den tieferen Temperaturen, während nach obengenannten Forschern ein inniges Gemenge von Markasit und Pyrit durch höhere Temperaturen, zwischen 300—400°, bedingt wird, wohl bei Gegenwart saurer Lösung. Diese Temperaturreihe stimmt also mit der beobachteten Altersfolge, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Mineral:	Stabilitäts- bzw. Bildungsbereiche:
Magnetkies	über 565°
Magnetkies-Pyrit	bei rund 565°
Pyrit	zwischen 565 und rund 400°
Pyrit-Markasit	zwischen rund 400 und rund 300°
Markasit	unter rund 300°.

Ich möchte annehmen, daß die beschriebenen Erze einer pyrometamorphen Einwirkung ihr Dasein verdanken. Denn die normalen Spateisensteingangmineralien sind alle sicher bei viel geringeren Temperaturen entstanden. Liegt doch die Dissoziationstemperatur des reinen Eisenspats zwischen 350 und 450°. Die Bildungstemperatur der Spateisensteingänge dürfte mit 200° nicht zu niedrig angesetzt sein. Das Vorhandensein des Magnetkieses deutet schon auf eine höhere Temperatur hin; vollends bewiesen wird diese höhere Temperatur durch die zeitlich sofort nach der Magnetkiesbildung einsetzende Paragenese Magnetkies-Pyrit, der dann die reine Pyritbildung folgt. Es sind ja nicht so sehr die reinen Mineralien, sondern vielmehr ihr Zusammenvorkommen an einer bestimmten Stelle des ganzen Bildungsintervalls, das einen geologischen Thermometerfixpunkt bedingt. Dieser ist bei mindestens 565° anzusetzen. Da der Druck sicher höher war, können wir die Temperatur noch höher ansetzen. Ferner ist aus der rasch abklingenden Mineralbildungsreihe zu schließen, daß der Temperaturabfall bei diesen Bildungen ein äußerst rascher war. Daraus geht hervor, daß die Zuführung der umwandelnden Agenzien sehr rasch und in ein erheblich abgekühltes Nebengestein geschah.

Man kann sich die Bildung der magnetkiesführenden Spaterze nach dem Vorhergehenden so erklären, daß nach dem Absatz der Spateisensteingänge und ihrer erheblichen Abkühlung an einzelnen Stellen plötzlich sehr heiße S-haltige Gase auf einzelnen Kapillarkanälen hochdrangen, den Eisenspat zersetzten und in der Zone der stärksten Einwirkung Magnetkies bildeten.

Die Gas- und Wärmezufuhr muß nur beschränkt gewesen sein, denn der größte Teil der zugeführten Wärme wurde verbraucht durch die Umwandlung des Eisenspats und die Bildung des Magnetkieses. Es entstand ein so rasches Temperaturgefälle, daß in wenigen Millimetern Entfernung sich

Mineralien bildeten, deren Bildungstemperatur schon ein- bis zweihundert Grad tiefer lag. — Bei den ganz aus Magnetkies bestehenden Lamellen war die zugeführte Wärmemenge wohl so groß, daß der ganze zugeführte Schwefel in Magnetkies übergeführt wurde. Zugleich scheint hier eine starke Durchströmungsgeschwindigkeit geherrscht zu haben, denn nirgends ist ein Zeichen der einfachen Dissoziation des Eisenspats zu merken.

Das sind Schlüsse, die man zunächst rein aus den Mineralvorkommen und ihrer physikalisch-chemischen Deutung ziehen kann. Ich habe bis jetzt absichtlich jedes Eingehen auf die geologische Seite des Vorkommens vermieden. Denn die zweite jetzt zu behandelnde Umwandlungsreihe tritt im Siegerlande sehr viel häufiger auf, und wir werden sehen, daß ihre physikalisch-chemische Deutung uns auf dieselben Schlüsse wie eben führt, wenn auch die entstehenden Mineralprodukte andere sind. Es kann somit die geologische Deutung all dieser Vorkommen gemeinsam am Schlusse behandelt werden.

Die Umwandlung von Eisenspat und Kupferkies in Eisenglanz, Buntkupferkies, lamellaren Kupferglanz und Kupferkies.

Die Paragenesen: Eisenspat-Eisenglanz, Eisenglanz-Buntkupferkies — Kupferglanz — Kupferkies sind aus den Siegerländer Erzgängen schon lange bekannt. Bornhardt hat sie in seinem grundlegenden Werk so eingehend beschrieben (I, S. 309—365), daß seinen geologischen und makroskopischen Beobachtungen nichts hinzuzufügen ist. Dagegen sind seine mikroskopischen Beobachtungen (I, S. 322—325) und ebenso diejenigen von Krusch (II, S. 476—483) zu ergänzen und teilweise auch zu berichtigen. Beide Forscher haben nur Dünnschliffuntersuchungen angestellt, während naturgemäß solche feinen Verwachsungen, wie sie im Rotspat vorliegen, und vor allem das Verhältnis der opaken Erze zueinander erst in Anschliffen erkannt und klargestellt werden können. Ich komme auch zu anderen Schlüssen als die genannten Forscher, sowohl über den Zusammenhang des Rotspat mit Eisenglanz-Spateisenerz, als auch was die Entstehung all dieser Bildungen betrifft.

Für die folgenden Untersuchungen wurde zugrunde gelegt:

1. Rotspat, d. h. grobkristalliner rotgefärbter Eisenspat, der in feiner Dispersion Eisenoxyd enthält.

2. Eisenglanz in Eisenspat; nesterförmig in Rotspat oder reinem eisenoxydfreien Spat; oder Spat, der fast völlig in Eisenglanz umgewandelt ist, alle Proben ohne Kupfererze.

3. Eisenglanzmassen in Kupfererzen, und zwar ist dabei der ursprüngliche Kupferkies an der direkten Grenze gegen Eisenglanz in eine rhythmische Folge von Kupferglanz, Buntkupferkies und Kupferkies umgewandelt, weiterhin in einen kompakten Buntkupferkies. Im Buntkupfer-

kies befinden sich noch Reste Kupferkies, ebenso wie im Eisenglanz noch Reste Eisenspat oder Rotspat sind.

Die Proben zu 3. entstammen der Grube Brüderbund bei Eiserfeld (II. Tiefbausohle, 308 m unter Tage und 200 m unter Talsohle). Die Proben zu 1. und 2. entstammen ebendaher, sowie aus der Grube Knappschaftsglück.

Ich beschränke mich im folgenden nur auf die Anführung einiger wesentlicher Punkte. Die genaue mikroskopische Physiographie der Rotspat-, Eisenglanz- und Kupfererze des Siegerlandes und ihrer Beziehungen zu den anderen Erzen der Spateisensteingänge wird zur Zeit von anderer Seite im hiesigen Mineralogischen Institut bearbeitet.

Die Mikrographie des Rotspats und das Eisenglanzvorkommen in Eisenspat.

Bornhardt (II, 309) und Krusch (II, 478) glauben beobachtet zu haben, daß das feindispers verteilte Eisenoxyd im Rotspat bzw. ein feindisperses kristallisiertes Eisenoxyd in den Eisenglanzmassen mit Eisenglanz physikalisch nicht identisch sei. Diese Vermutung läßt das Studium der Dünnschliffe in der Tat aufkommen. Denn die Farben der Eisenoxydteilchen sind so wechselnd, von gelbrot über rubinrot, braunrot bis zu völliger Undurchsichtigkeit, ohne daß stets ein Zusammenhang mit der Schichtendicke ersichtlich wäre, daß man wohl mehrere Modifikationen vermuten könnte. Anschliffe dagegen lassen sofort das Irrige dieser Ansicht erkennen und zeigen klar und deutlich, daß es sich bei den hochdispers verteilten Teilchen im Rotspat und bei allen Eisenoxyden innerhalb der Eisenglanzmassen stets um ein und dasselbe Mineral handelt, nämlich um kristallisierten Eisenglanz. Im übrigen ist dies auch aus physikalisch-chemischen Gründen mehr als wahrscheinlich, da die neuesten abgeschlossenen Untersuchungen der Carnegie-Forscher (s. später) einwandfrei die Existenz nur eines einzigen kristallisierten Eisenoxyds nachgewiesen haben.

Ferner erkennt man in den Anschliffen, daß die von Bornhardt und Krusch so stark betonte Einlagerung der Eisenoxydtäfelchen auf Spaltrissen des Eisenspats keine so allgemeine Erscheinung ist. Vor allem sind es nur selten offene Risse, auf denen die Blättchen liegen und auf denen die zuführenden Lösungen hätten einwandern können. Vielmehr liegen die Blättchen in diesem Fall eingelagert mitten im unverletzten Spat, auf den Strukturebenen der Rhomboederflächen. Das sind zwei ganz verschiedene Dinge: Spaltrisse und Richtungen der Kohäsionsminima. Naturgemäß sind im Dünnschliff diese Rhomboederflächen stets durch den Schleifprozeß als Risse ausgebildet, so daß die irrtümliche Ansicht leicht entsteht, sie seien als Kapillarspalten schon im Gestein vorhanden gewesen. Aber im Anschliff, der bedeutend weniger durch das Schleifen beansprucht wird als der Dünnschliff, sieht man, daß nur selten einmal ein Riß in die Tiefe setzt.

Man kann dies ausgezeichnet bei Verwendung eines Immersionsobjektivs beobachten, das gestattet, weit in die Tiefe hineinzusehen, und durch das die stark totalreflektierenden offenen Kapillarspalten sofort sichtbar werden. Aber außer diesen auf den Rhomboederflächen eingelagerten Eisenglanztäfelchen sind in allen untersuchten Anschliffen noch zahlreiche, oft überwiegende, ganz gesetzlos eingelagerte Eisenglanztäfelchen, die bei einer bestimmten Kleinheit im Dünnschliff verschwinden.

Ferner ergibt sich im Erzmikroskop der vollständige Übergang dieses Rotspates zu den grobblättrig-kristallinen Eisenglanzeinlagerungen. Der Unterschied beruht in dem bei jeder Kristallisation aus einem Medium eine Rolle spielenden Verhältnis zwischen Kernzahl, Wachstumsgeschwindigkeit, d. h. Korngröße und »Übersättigung«. Eine starke vorübergehende Übersättigung schafft viele Kerne, die aber nicht weiterwachsen. Eine geringe, aber dauernde Übersättigung schafft wenig Kerne, die weiterwachsen. Ersteres gibt wolkige, hochdispers verteilte Einlagerungen, letzteres blättrig-grobkristalline Aggregate. Das sind die extremen Übergänge. Wie hier der Begriff »Übersättigung« zu deuten ist, davon später.

Diese beiden Extremformen der Umwandlung des Eisenspats in Eisenglanz wechseln innerhalb eines einzelnen Handstückes. Wie schon Bornhardt hervorhebt, sind die eigentlichen gröberkristallinen Eisenglanzmassen nesterförmig in Eisenspat verteilt. Die räumliche Untersuchung der Stücke ergibt, daß es oft längere Schläuche sind. Diese Nester oder Schläuche sind nun wahllos so struiert, daß entweder innen der grobkristalline Eisenglanz sich befindet, der nach außen hin in eine immer feiner und feiner werdende Dispersion übergeht (Fig. 6), oder aber eine feine Dispersion von wolkigem Eisenoxyd befindet sich innen, und nach außen ist eine Lage blättrigen grobkristallinen Eisenglanzes, der in den Eisenspat spießt. Besonders von den Grenzen Quarz-Eisenspat geht oft die Eisenglanzbildung aus und dringt in den Eisenspat ein. Eine nennenswerte Einwanderung von Quarz scheint dabei nicht stattgefunden zu haben.

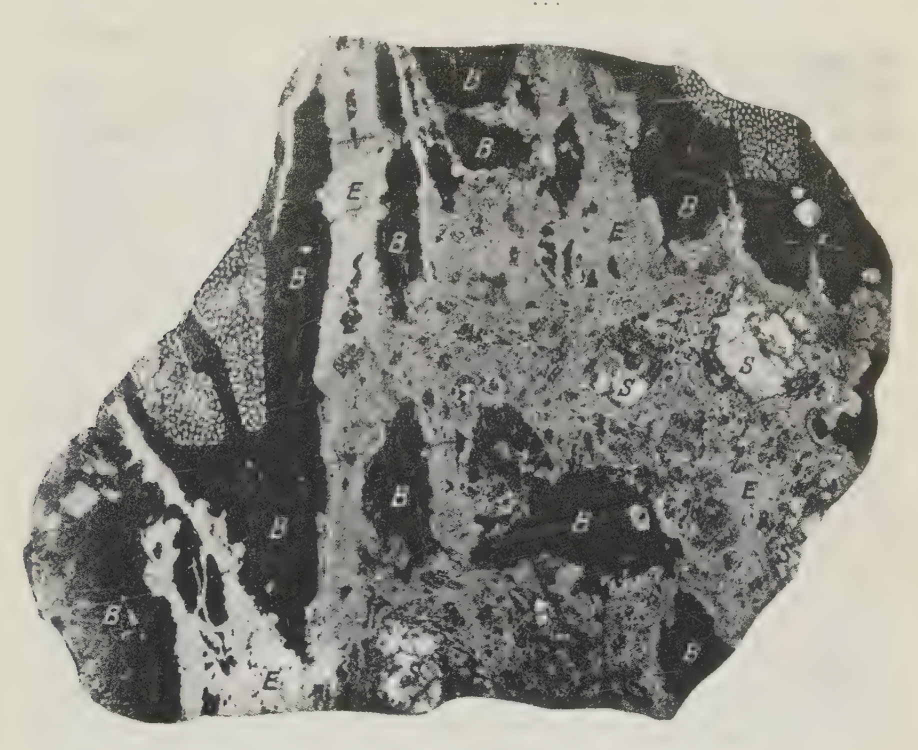
Mikrographie der Eisenglanz-Buntkupferkiesparagenese.

Die Eisenglanzmassen in diesen Erzen zeigen ganz ähnliche Erscheinungsformen wie die in dem kupferfreien Spat. Nur ist hier der Wechsel der Korngröße innerhalb der Eisenglanzmassen durchweg so, daß im Innern die grobkristallin-blättrigen Aggregate liegen und die feindispersen Eisenglanzverteilungen nach außen gegen die Kupfererze gerichtet sind. Von hier beginnt nun eine überall vorhandene und im Erzmikroskop außerordentlich schön und klar sichtbare rhythmische Folge von verschiedenen Paragenesen. Folgende Zonen treten auf (Fig. 5):

1. Grobkristallin-blättriger Eisenglanz, mit Quarz und Eisenspatzwischenmasse.

2. Rhythmische Folge von eisenspatreicheren und eisenspatärmeren Lagen mit nach außen stets feinkörnig werdendem Eisenoxyd. Dazwischen sind oft schon kleine Zwickel mit Buntkupferkies-Kupferkiesemulsion ausgefüllt.

Fig. 5 (nat. Größe).



Angeschliffenes Handstück. Schiefe Beleuchtung. Natürliche Größe.
Grube Brüderbund bei Eiserfeld. II. Tiefbausohle.
Eisenglanzpartie (*E*), am Rand konzentrisch-schalig, in der Mitte mit Resten von Eisenspat (*S*), umgeben von Buntkupfererz (*B*), in dem nicht umgewandelte Reste Kupferkies (punktiert) liegen.

3. Die äußerste Zone Eisenglanz greift in baumförmig verästelten Aggregaten eines höchst feindispersen Eisenglanz-Eisenspatgemenges in Buntkupferkies ein (Fig. 7). Dieser Buntkupferkies in nächster Nähe des Eisenglanzes und Eisenspates ist nie ein reines mikroskopisch-homogenes Mineral, sondern enthält stets Beimengungen von Kupferkies. Teils ist es eine bis ins Ultramikroskopische hinabgehende Emulsion von Tröpfchen von Kupferkies in Buntkupfer, die im frischen Anschliff hellorangerot aussieht.

Ich vermute, daß mit dieser homogen erscheinenden orangegelben Kupferkies-Buntkupferkiesemulsion die als »orange bornite« bezeichnete Gruppe von unbekannten Erzen identisch ist, die Murdoch[1]) in seinem Werk anführt. Sie haben dieselben äußeren Kennzeichen und zeigen dasselbe Ätzverhalten wie die hier beobachtete Emulsion.

Zum Teil liegt der Kupferkies in Lamellen mit spindelförmigem Querschnitt orientiert in drei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen in Buntkupfer eingelagert. Die Lamellen sind wenige μ lang und 1—2 μ breit (Fig. 8).

4. Als nächste Zone folgt ein schmales Band von lamellarem Kupferglanz. Es ist genau konkordant zu der Grenze der Eisenglanz-Eisenspataggregate. Meist ist der Kupferglanz recht rein und zeigt schon durch die Politur, besonders aber nach Ätzung die oktaedrisch-lamellare Anordnung des ehemaligen regulären Cu_2S (Fig. 10). Nur beiderseitig spießen sich diese oktaedrischen Lamellen noch eine Zeitlang in breiter Front oder in einzelnen Gängchen in den Buntkupferkies hinein (Fig. 9). Neben diesem homogen aussehenden Kupferglanz ist in dieser Zone auch eine bis ins Ultramikroskopische reichende Emulsion Kupferglanz-Buntkupferkies weit verbreitet. Sie entsteht, indem oktaedrische Lamellen von Kupferglanz in immer feinerer Verteilung und von immer kleineren Dimensionen den Buntkupferkies durchziehen. Zwischen ihm sind dann noch dreieckige und viereckige Stücke Buntkupferkies. Wenn die beiden Erze mikroskopisch noch auflösbar sind, dann entsteht das typische Bild, das aus amerikanischen Kupfererzen schon öfters beschrieben ist. Man bezeichnet diese Verwachsung dort als »reticulate« oder »lattice structure«. In einer früheren Mitteilung[2]) über den lamellaren Kupferglanz der Tsumeb-Mine habe ich die einschlägige amerikanische Literatur hierüber angeführt und kann darauf hinweisen. Mir lag damals nur der von Buntkupferkies fast freie lamellare Kupferglanz der Tsumeb-Mine[3]) vor. Nun sehe ich an den Siegerländer Erzen,

1) J. Murdoch, Micr. determination of the opaque minerals. New York 1916, 64.

2) H. Schneiderhöhn, Vergleichende Strukturstudien bei der Verdrängung von Buntkupferkies durch Kupferglanz ... Senckenbergiana 1920, **2**, 66. In der Zwischenzeit sind mir noch folgende Arbeiten über lamellare Verwachsung von Kupferglanz mit Buntkupfer und Kupferkies mit Buntkupfer bekannt geworden:

D. H. Mc Laughlin, Copper sulphides in syenite and pegmatits dikes. Econ. Geol. 1919, **14**, 403—410.

D. H. Mc Laughlin, Ore deposition and enrichment at the Evergreen mine, Gilpin County, Col. Econ. Geol. 1919, **14**, 465—485.

A. M. Bateman and D. H. Mc Laughlin, Geology of the ore deposits of Kennekott, Alaska. Econ. Geol. 1920, **15**, 1—80.

Bei diesen Lagerstätten kommen diese orientierten Verwachsungen ebenfalls in hochtemperierten Erzen vor.

3) H. Schneiderhöhn, Paramorphosen von rhombischem Kupferglanz nach regulärem Cu_2S ... Senckenbergiana 1920, **2**, 12.

daß es in der Tat einen lamellaren Kupferglanz mit sehr viel zwischengelagertem Buntkupferkies gibt. Meine damalige Behauptung muß somit dahin berichtigt werden, daß außer dem massiven lamellaren Kupferglanz auch noch solcher existiert, der in den Zwickeln Buntkupferkies in größeren Mengen enthält. Die damals gegebene Erklärung des lamellaren Kupferglanzes als Paramorphose von rhombischem nach regulärem Cu_2S wird dadurch natürlich nicht berührt und bleibt nach wie vor bestehen.

Von deutschen Forschern hat neuerdings auch G. Berg[1]) sich an zwei Stellen mit dem lamellaren Kupferglanz beschäftigt und ist geneigt, meiner Deutung desselben als Paramorphose beizutreten. Er führt Beobachtungen von R. Beck an, wonach Beck oktaedrische Pseudomorphosen von Kupferglanz nach Buntkupferkies beobachtet hat, was ihm meine Deutung wieder zweifelhaft machte. Ich glaube, daß nach obigen Beobachtungen sich diese angeblichen »Pseudomorphosen« sehr einfach erklären lassen. Eine genauere Untersuchung der fraglichen Stücke im auffallenden Licht wäre sehr wünschenswert.

Wenn die Dimensionen beider Erze selbst mit den stärksten Immersionssystemen nicht mehr auflöslich sind, aber eine Verwachsung durch allmähliche Abnahme der Korngröße wahrscheinlich ist, dann hat das entstehende mikroskopisch homogen aussehende ultramikroskopische Gemenge auch in frischen Schliffen eine deutlich rosaviolette bis purpurviolette Farbe. Dieses Erz wird dann auch von HNO_3 sehr viel stärker angegriffen als Buntkupfer allein und sieht nach der Ätzung narbig aus. Diese ultramikroskopische Verwachsung Kupferglanz-Buntkupferkies scheint nach den dort angegebenen Kennzeichen und Ätzverhalten auch vorzuliegen bei einem von Murdoch[2]) als »purplish brown bornite« bezeichneten unbekannten Erz.

In dieser Zone 4 sind also die herrschenden Erze meist lamellarer Kupferglanz allein oder der lamellare Kupferglanz und Buntkupferkies in feinster Verwachsung. Manchmal tritt indessen auch noch Kupferkies in schmalen spindelförmigen Lamellen hinzu. Die Orientierung dieser Lamellen ist dann diagonal zu den oktaedrischen Kupferglanzlamellen und verläuft parallel den Würfelflächen. Kupferkies durchkreuzt stets die Kupferglanzlamellen, ist also jünger als lamellarer Kupferglanz.

5. Sodann folgt als fünfte Zone meist recht reiner, mikroskopisch homogen aussehender Buntkupferkies von normaler roter Farbe im frischen Anschliff. Manchmal folgt aber auch noch, allmählich nach außen abklingend, eine Zone, wo im Buntkupferkies spärliche Mengen beider anderen Kupfersulfide, sowohl von Kupferkies als von lamellarem Kupferglanz,

---

1) G. Berg, Abriß der Lehre von den Erzlagerstätten 1922, p. 365.
— Probleme der Erzlagerstättenlehre. Geol. Rundschau 1922, 13, 362.

2) J. Murdoch, Micr. determination of the opaque minerals 1916, p. 65.

ausgeschieden sind. Und zwar ist dann Kupferkies in spindelförmigen Lamellen auf Würfelflächen der Buntkupferkiesindividuen ausgeschieden, während lamellarer Kupferglanz netzförmig die Korngrenzen dieser Individuen umsäumt (Fig. 11).

6. Der reine Buntkupferkies geht je nach der Breite der Eisenglanzzone nach kürzerer oder längerer Erstreckung in Kupferkies über. Die Grenzzone ist durch ein allmählich weiter werdendes Maschenwerk von Buntkupferkies in Kupferkies gekennzeichnet (Fig. 12).

Diese zonare Anordnung ist an allen Anschliffen und allen Stücken der Buntkupferkies-Eisenglanzerze des Siegerlandes, die mir zur Verfügung standen, in gleicher und gleichmäßiger Ausbildung vorhanden. Die Maße der Zonen wechseln etwas. Die einzelnen Zonen werden breiter und rücken weiter auseinander, wenn die Eisenglanznester und Eisenglanzbänder mächtiger sind. Sie werden mikroskopisch schmal bei ebenso großen Einsprengungen von Eisenglanz.

Noch zu erwähnen ist, daß aller Buntkupferkies des Vorkommens im auffallenden polarisierten Licht deutlich anisotrop ist. Schon früher konnte ich eine solche Anisotropie des Buntkupfers feststellen[1]).

Zusammenfassung der Resultate.

Wie schon Bornhardt beobachtet, und wie durch die mikroskopische Untersuchung im auffallenden Licht bestätigt werden konnte, ergibt sich folgendes: Der Eisenglanz ist ein Umwandlungsprodukt des Spateisens, und in kupferkieshaltigem Spat ist in der Umgebung dieses Eisenglanzes der Kupferkies in Buntkupferkies umgewandelt. Neu konnte festgestellt werden, daß ein sicherer Übergang von hochdispersen Emulsionen von Eisenglanz in Spat bis zu deutlich grobblättrig-kristallinen Massen vorhanden ist. Ein Anfangsglied dieser Umwandlungsreihen ist der sog. Rotspat, der weit im Siegerland verbreitet ist (s. die Zusammenstellung der Fundpunkte und sein geologisches Auftreten bei Bornhardt). Nicht so häufig kommt die Paragenese Eisenglanz—Buntkupferkies vor, doch auch sie ist von einer großen Anzahl Fundpunkte im Siegerland bekannt. Das Erzmikroskop enthüllte hier vor allem den von Bornhardt schon aus der makroskopischen Betrachtung gefolgerten engen Zusammenhang zwischen Eisenglanz und Buntkupferkies sehr schön und deutlich. Überall wurden rhythmisch angeordnete Zonen verschiedener mineralogischer Zusammensetzung vom kristallinen Eisenglanz bis zum unveränderten Kupferkies festgestellt. Besonders bemerkenswert ist es, daß der Buntkupferkies hier nur selten mikroskopisch homogen ist, sondern es sind in gesetzmäßig angeordneter Reihenfolge Zonen

1) H. Schneiderhöhn, Anleitung zu mikroskopischer Untersuchung u. Bestimmung von Erzen 1922, S. 232.

vorhanden mit Emulsionen oder mit orientiert eingelagertem Kupferkies, dann mit lamellarem Kupferglanz, und schließlich mit interkristallin eingelagertem Kupferkies und auf den Korngrenzen ausgeschiedenem lamellarem Kupferglanz. Die Inhomogenität des Buntkupferkieses dieser Fundpunkte fiel auch Bornhardt (I, 401) auf.

Deutung der Ergebnisse.

Bornhardt (I, 318ff.) und Krusch (II, 479) glauben, die Entstehung des Eisenglanzes bzw. des Eisenoxyds in Rotspat als eine Art Verwitterung auffassen zu müssen. Sie stützen sich dabei auf die Angaben Wölblings (bei Bornhardt I, 362—365), daß wasserfreies Fe_2O_3 sich direkt aus Spateisenstein »unter der Einwirkung von Hydratationsverzögerern« wie CO_2 gebildet habe. Auch spricht Wölbling die Vermutung aus, daß Eisenglanz »aus eingewandertem kolloidem Eisenoxyd sich direkt in der kristallisierten Form ausgeschieden hat, wie bei kolloidalem Metallösungen auch unter Umständen kristalline Metallabscheidungen erfolgen«. An späterer Stelle (I, S. 414) betont allerdings Wölbling, daß selbst konzentrierte Salzlösungen bei gewöhnlicher Temperatur allein nicht imstande sind, das Eisenhydrat zu entwässern. Sie können also als Hydratationsverzögerer schon nicht in Frage kommen. Auch Krusch (II, S. 481) entscheidet sich dafür, daß »die Eisenoxydbildung lediglich durch den Sauerstoffgehalt der Luft unter Mitwirkung des Wassers erfolgte, und daß sich der Eisenglanz aus eingewandertem kolloidem Eisenoxyd direkt in kristallisierter Form ausschied«.

Diese Vermutungen und Deutungen sind heute, wo die experimentelle Durcharbeitung des Systems Fe_2O_3—H_2O fertig vorliegt, nicht mehr aufrechtzuerhalten. Nach den genannten Forschern sollen diese Umwandlungen in der Oxydationszone bei gewöhnlichem Druck vor sich gegangen sein. Für diese Verhältnisse sind die Bildungs- und Stabilitätsverhältnisse der Eisenhydrate und Eisenoxyde aber nun genau bekannt.

Posnjak und Mervin[1]) wiesen nach, daß nur ein Eisenhydrat $Fe_2O_3 . H_2O$ existiert, das in hochdispersem Zustand mit adsorbiertem Wasser das gewöhnliche Brauneisenerz ist, im mikrokristallinen Zustand ohne adsorbiertes Wasser dem Goethit bzw. Lepidokrokit entspricht. Es bildet sich stets unter 130°. Über 130° beginnt dagegen erst die Bildung des wasserfreien Eisenoxyds, zuerst in der Form des fasrigen Turgits, der aber physikalisch mit Eisenglanz identisch ist, nur wegen seiner großen Oberflächenentwicklung oft H_2O usw. adsorbiert enthält. Erst über rund 200° fängt kristallisierter Eisenglanz an sich zu bilden. Auf seine Bildung hat eine Salzkonzentration oder die Anwesenheit von Hydratationsverzögerern in der

---

1) E. Posnjak and H. E. Mervin, The hydrated ferric oxides. Am. Journ. Sci. 1919, 47, 311, 348. — The system Fe_2O_3—SO_3—H_2O. Journ. Am. Chem. Soc. 1922, 44, 1965—1994.

Lösung keinen Einfluß. Es müssen also bei der Bildung des Eisenglanzes Temperaturen von mindestens 200° geherrscht haben. Eine Verwitterung kann somit nicht in Frage kommen.

Nun ist der Eisenglanz hier ein Umwandlungsprodukt von Eisenspat. Es ist aber lange bekannt, daß durch bloßes Erhitzen $FeCO_3$ dissoziiert und sich zunächst in Fe_2O_3, später in Fe_3O_4 umwandelt. Für die Bildung von Eisenglanz innerhalb Eisenspat kommt die Dissoziationstemperatur des Eisenspats in Betracht, die höher liegt als 200°.

In der Praxis, mit strömender Gasschicht, findet eine merkliche Dissoziation des Eisenkarbonats bereits zwischen 300—400° statt. K. Friedrich[1]) fand, daß bei ruhender Gasschicht die Dissoziation und Umwandlung des $FeCO_3$ in Fe_2O_3 bei 400° beginnt und bei 650° sämtliche CO_2 ausgetrieben war.

Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß der Rostspat, d. h. der in offenen Röstöfen im Siegerland bei Temperaturen von 600—700° geröstete reine Eisenspat in den mittleren Stadien dieses Röstprozesses ganz ähnliche Bilder u. d. M. zeigt. Auch hier entsteht zuerst überall Eisenglanz in winzigen Blättchen, der, allmählich größer werdend, mitten in den Kristallen, von zahlreichen Punkten anfangend, sich bildet. In den vorgeschrittenen Stadien entsteht dann vorzugsweise Magnetit.

Was die geologische Verbreitung des Eisenglanzes betrifft, so läuft sie nach den Angaben von Bornhardt (I, 311—316) durchaus nicht der heutigen Oberfläche konkordant. Es ist vielmehr ein völlig verschiedenes Verhalten auf den verschiedenen Gruben zu konstatieren. Bei vielen hat die Eisenglanzführung in tieferen Sohlen ganz aufgehört oder ist zurückgegangen, bei manchen, worunter sich gerade das reichste Vorkommen dieser Art, die Neue Haardt bei Weidenau, befindet, hat die Eisenglanzführung bis zur tiefsten Sohle, 460 m unter Tage, noch nicht abgenommen. Auch die neueren Aufschlüsse bestätigen, nach Mitteilungen von Herrn Bergassessor Willing, dieses durchaus regellose Tiefenvorkommen des Eisenglanzes.

In dieser Hinsicht verhält sich Eisenglanz durchaus anders als andere, zweifellose Oxydationserze, z. B. Brauneisenstein. Dieses ist stets an die heutige Oberfläche gebunden. — Bei dem Zusammenvorkommen des Eisenglanzes mit Malachit, das Bornhardt S. 333 erwähnt, ist nach seiner Beschreibung Malachit ganz entschieden jünger als Eisenglanz. Auch scheint es nur einmal auf Grube Alte Lurzenbach beobachtet worden zu sein.

Zusammenfassend muß also gesagt werden, daß eine Bildung von Eisenglanz in Eisenspat Temperaturen von mindestens 350—400° erfordert.

1) K. Friedrich, Beiträge zur Kenntnis der thermischen Dissoziation und der Konstitution leicht zerlegbarer Mineralien. Zbl. f. Min. 1912, S. 626.

Die konzentrische Anordnung der Buntkupferkies-Kupfersulfidbänder um die Eisenglanzzentren herum wie überhaupt ihre enge Verknüpfung mit diesen zeigt, daß der Buntkupferkies und die mit ihm verknüpften Sulfide lamellarer Kupferglanz und Kupferkies durch ähnliche Vorgänge entstanden sind wie der Eisenglanz. Wie schon Bornhardt hervorhob und wie meine Beobachtungen völlig bestätigten, ist der Buntkupferkies aus dem Kupferkies entstanden. Aus dem Gefüge und der Verteilung dieser Kupfersulfide und des Eisenglanzes ergab es sich, daß beide Mineralgruppen, um mit Niggli[1]) zu reden, isogenetische Paragenesen sind, oder wie ich es früher ausdrückte[2]), zu ein und derselben genetischen Mineralgesellschaft gehören.

Das Kennzeichnende an dem Buntkupferkies ist nun hier die überaus innige und regelmäßige Verwachsung mit lamellarem Kupferglanz und mit Kupferkies, die bis zu ultramikroskopischen Emulsionen verfolgt werden konnte. Diese Verwachsung entspricht typischen Formen von Entmischungsstrukturen in Erzmischkristallen, wie ich es vor kurzem von zahlreichen sulfidischen und oxydischen Erzen, die bei höheren Temperaturen entstanden sind, beschrieben und abgeleitet habe[3]).

Diese Strukturen sind völlig anders als Zementationsstrukturen. Es wäre ja zunächst ein naheliegender Einwand, daß an der Grenze der Eisenglanzpartien gegen den Kupferkies sich spätere deszendente Zementationen vollzogen hätten. Gegen die Auffassung des Buntkupfers und Kupferglanzes als deszendente Zementationserze sprechen drei gewichtige Gründe: Einmal das Gefüge. Nie wurden bei echten deszendenten Zementationserzen solche orientierte Verwachsungen beobachtet; stets sind die dort auftretenden Strukturen und Texturen ganz anders. Zweitens die Altersfolge Buntkupferkies-Kupferglanz-Kupferkies, die hier auftritt. Bei Zementationserzen tritt stets die Altersfolge auf: Kupferkies-Buntkupferkies-Kupferglanz. Drittens das Auftreten des lamellaren Kupferglanzes, der als Paramorphose von rhombischem nach regulärem Cu_2S auf die Entstehung bei weit höheren Temperaturen, als sie in der Zementationszone herrschen, hindeutet.

Dagegen entspricht das Gefüge der drei Sulfide in allen Einzelheiten genau allen Typen und Etappen von Entmischung, wie ich sie in meiner erwähnten Arbeit ausführlich beschrieben und abgeleitet habe, und wie sie in der täglichen Praxis der Metallographen und Eisenhüttenleute bei so vielen metallischen Werkstoffen sich darbietet.

---

1) P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie 1920, S. 469.

2) H. Schneiderhöhn, Die Grundlagen einer genetischen Systematik der Minerallagerstätten. Senckenbergiana 1919, **1**.

3) H. Schneiderhöhn, Entmischungserscheinungen innerhalb von Erzmischkristallen ... Metall und Erz 1922, **19**, 501—508, 517—526.

Wie die Entmischung von Kupferkies und Kupferglanz aus dem Buntkupferkies im einzelnen physikalisch-chemisch vor sich gegangen ist, ist heute noch nicht zu sagen, wo das System *Cu-Fe-S* noch nicht für das Temperaturintervall bearbeitet ist, das dem festen Zustand aller auftretenden Phasen entspricht. Man kann aus den Beobachtungen über Entmischungsstrukturen vor allem amerikanischer Forscher (zitiert in meiner Entmischungsarbeit S. 524) und aus den beschriebenen aus dem Siegerland nur Vermutungen äußern. Bemerkenswert ist das gleichzeitige Auftreten der zwei reinen Stoffe Cu_2S und $CuFeS_2$ als Segregate, die in ihrer Zusammensetzung die extremen Endglieder der Buntkupferkiesmischkristalle bilden. Es deutet dies darauf hin, daß hier nicht eine Löslichkeitsverminderung der Mischkristalle für eine Komponente besteht, — sonst dürfte aus dem Muttermischkristall, dem Buntkupferkies, sich je nach seiner Zusammensetzung entweder die eine oder die andere unlöslich gewordene Phase, entweder Kupferglanz oder Kupferkies, ausgeschieden haben. Vielmehr würde die Erscheinung der gleichzeitigen interkristallinen Ausscheidung beider Phasen erklärt werden durch die Annahme, daß die bei höherer Temperatur stabilen Mischkristalle Buntkupferkies bei niederer Temperatur in die zwei reinen Stoffe Kupferkies und Kupferglanz zerfallen. Diese Erscheinung ist bei Legierungen öfters beobachtet worden[1]. Wie auf S. 324 beschrieben, hat sich bei gleichzeitigem Auftreten beider Segregate Kupferglanz auf den Korngrenzen, Kupferkies dagegen interkristallin in den Buntkupferkiesindividuen abgeschieden, bzw. die interkristallin auftretenden Kupferkieslamellen durchsetzen die Kupferglanzlamellen. Das muß auf einer früheren Abscheidung des Kupferglanzes beruhen.

Alle diese Überlegungen geben Hinweise auf die mögliche Form des Zustandsdiagramms *Cu-Fe-S* im festen Zustand. Sie sind so lange als hypothetisch zu betrachten, als die Ausarbeitung dieses Systems noch nicht vorliegt.

Zusammenfassend muß jedenfalls gesagt werden, daß auch diese Paragenesen Eisenglanz - Buntkupferkies - Lamellarer Kupferglanz-Kupferkies auf eine Umwandlung durch höhere Temperatur, auf eine pyrometamorphe Umwandlung hindeuten, nach dem doppelten Schema:

1. Beim Erwärmen: Eisenspat + Kupferkies → Eisenglanz + Buntkupferkies.
2. Beim Abkühlen: Buntkupferkies (teilweise) → Lamellarer Kupferglanz + Kupferkies.

---

[1] G. Tamann, Lehrb. d. Metallographie. 2. Aufl. 1921, S. 200.

Schlußbemerkung.

Beide behandelten Paragenesen führten zu derselben Schlußfolgerung: Stellenweise hat in den Siegerländer Erzgängen nach Abscheidung aller normalen Erzmineralien und Gangarten eine pyrometamorphe Umwandlung sich vollzogen, die eine um mehrere hundert Grad höhere Temperatur verlangt, als bei der Bildungstemperatur der Gänge selbst herrschte.

Es muß dabei zum mindesten eine stärkere Wärmezufuhr stattgefunden haben. Die Stoffbilanz muß an geeigneten Stücken noch genauer quantitativ untersucht werden. Sehr groß war jedenfalls die Stoffzufuhr nicht. Wäre ein jüngeres Eruptivgestein in der Nähe, so läge hier »eine im Kontakt metamorphosierte Lagerstätte« vor. Solche Eruptivgesteine sind bis jetzt noch nicht gefunden worden. Die Frage nach den geologischen Ursachen dieser Umwandlungen muß also vorläufig offen gelassen werden. Möglicherweise waren es heiße Durchgasungen aus tieferliegenden, in jüngerer Zeit erstarrenden Intrusivmassen. Das nesterweise sporadische Vorkommen konnte zu solcher Annahme verleiten. Indessen kann dieser Frage erst nähergegangen werden, wenn die Bearbeitung der regionalen Verbreitung der in dieser vorläufigen Mitteilung beschriebenen Paragenesen durchgeführt ist.

Gießen, Mineralog. Inst. d. Univ. 15. Jan. 1923.

XVI. Orientierte Einschlüsse in Fluorit.

Von

H. Steinmetz in München.

(Mit 18 Figuren auf 1 Tafel [Tafel VIII.])

Auf Fluoritgängen finden sich häufig als Begleitmineralien die Sulfide Pyrit und Kupferkies. Dabei lassen sich im wesentlichen zwei Arten des Zusammenvorkommens feststellen: Die Sulfide sind als wohl ausgebildete Kristalle vorhanden, teils die Fluoritwürfel überziehend, teils in ihnen vollkommen eingewachsen und oft eine Häufung parallell den Hexaeder- oder Oktaederflächen zeigend. Die andere Form der den Fluorit begleitenden Sulfide ist die in kugeligen, traubigen oder nierigen Formen, ebenfalls die Fluorite überkrustend oder in ihnen eingewachsen; die Oberfläche dieser an sich undefinierten Sulfidkörper ist mit vielen Kristallflächen in regelloser Aggregatorientierung bedeckt. Machen die Kristalle des ersten Typs den Eindruck, als ob sie als fertig gebildete Individuen von den noch wachsenden Fluoriden eingehüllt und aufgenommen wurden, so lassen die rundlichen Formen des zweiten Typs auf eine Erstausscheidung des Sulfids in kolloider Form schließen, dessen Umwandlung in die kristalline Form etwa gleichzeitig mit dem Kristallisieren des einschließenden Fluorits vor sich ging.

Im folgenden wird eine weitere Form von Sulfideinschlüssen in Fluoriten beschrieben, die allerdings nur in verschwindend kleinen Massen im Vergleich mit den gewöhnlichen Einschlüssen vorkommt, aber noch innigere Beziehungen zur ursprünglich kolloiden Sulfidausscheidung zeigt. Es handelt sich bei den in Rede stehenden Erscheinungen vorwiegend um Fluorit vom Wölsenberg in der Oberpfalz (Bayern). Doch dürften die im folgenden beschriebenen Erscheinungen eine wesentlich weitere Verbreitung besitzen. Verf. konnte ähnliche Gebilde noch an einem Stück der mineralogischen Sammlung des Staates von Roßwein in Sachsen beobachten, und Lacroix bildet in seiner Mineralogie de France im 2. Bd., S. 777 ein Mikrophotogramm einer eigentümlichen »Farbenverteilung« an einem Fluoritkristall von Quincié ab, die offenbar auf eine den Wölsenberger Vorkommnissen sehr verwandte Erscheinung zurückzuführen ist.

Am Wölsenberg ist ein granitisches Gestein von zahlreichen hydrothermalen Fluorit-, seltener Barytgängen durchzogen; Begleitmineralien sind (jüngerer) Baryt, Haematit, Bleiglanz und dessen Abkömmlinge Cerussit u. a., wenig Pyrit und Chalkopyrit, Uranglimmer und dessen Zersetzungsprodukte. Historisch bekannt wurden diese Gänge durch Schönbein, der in den schwarzblauen »Stinkspäten« das Antozon entdeckt zu haben glaubte, während man heute die tiefblaue Farbe als eine Wirkung des Uran- bzw. Radiumgehalts auffaßt und den Geruch auf einen Gehalt an freiem Fluor zurückführen kann.

Die Farbe der Wölsenberger Fluorite ist vorwiegend violett, weingelb und selten farblos. Die Kristalle mancher, durchaus nicht aller Drusen oder Klüfte sind — eben noch mit bloßem Auge erkennbar — bedeckt von zahlreichen kleinen schwarz erscheinenden Pünktchen, die sowohl an der Oberfläche sitzen als auch vollkommen in den Kristallen eingewachsen sind, am häufigsten in gewissen farblosen und nur wenig gefärbten, stellenweise auch zahlreich in den violetten und selten in den weingelben Kristallen. Sie bestehen zum größten Teil aus unregelmäßig geformten Sulfidteilchen, an manchen Kristallen überwiegen aber weitaus die im folgenden beschriebenen Formen in bestimmter Orientierung. In den dunkelblauen Kristallen ist die Masse des einzelnen eingeschlossenen Teilchens größer, meist tiefer eingesenkt und in der Form weniger regelmäßig gestaltet, an den farblosen sind sie kleiner und nur Bruchteile von Millimetern unter der Oberfläche vorhanden. Die dunkelblauen enthalten außer den Sulfiden auch vielfach Einschlüsse von Eisenoxyd (siehe unten), die in den wenig gefärbten Fluoriten nicht gefunden wurden. Unter den Sulfideinschlüssen lassen sich folgende Typen unterscheiden:

Achteckstyp. Fig. 1 zeigt ihn in besonders klarer Form. Die äußere Begrenzung ist ein recht regelmäßig ausgebildetes Achteck mit einem Durchmesser der Parallelkanten von 0,27 mm. Nach innen folgt eine Anzahl unvollkommen ausgebildeter Ringe, im allgemeinen achtseitig parallel dem Umriß, zum Teil aber auch sich der Kreisform nähernd ausgebildet. Nach einem verhältnismäßig leeren Raum befindet sich um den Mittelpunkt eine zusammenhängende Masse in Form eines diagonal gestellten Quadrates. Das Ganze erinnert einigermaßen an Liesegangsche Ringe, unterscheidet sich aber von ihnen durch die nicht kreisförmige Substanzanordnung, wie auch durch die wenig regelmäßige, häufig unterbrochene Ausbildung der Ringe. Die Oberfläche der Ringe ist etwas wulstig gestaltet; der quadratische Mittelschild trägt noch einige feine Kreise, die wie die Ringe einer Scheibe um den Mittelpunkt angeordnet sind, Strukturfeinheiten, die in den photographischen Schattenbildern mangels eines Vertikalilluminators verloren gehen. Die Ringdicke ist etwa 0,01 mm, die des Schildes 0,02 bis 0,03 mm.

Das ganze Gebilde liegt etwa 0,03 mm unter der Oberfläche eines cm-großen Fluoritkristalles. Die Unterseite gegen den Fluorit zu ist nahezu eben; die erwähnten Wülste und besonders die Verdickung gegen die Mitte zu sind stets an der nach außen gerichteten Seite. Bei zahlreichen derartigen Einschlüssen ist der Innenschild wesentlich größer, sein Durchmesser $\frac{3}{4}$—$\frac{4}{5}$ des Gesamtdurchmessers, wie z. B. auf Fig. 18. Häufig ist die dünne Fluoritbedeckung eingebrochen; dann ist die Mitte entweder leer, wie in Fig. 2, oder unter teilweisem Verlust der eingeschlossenen Substanz ganz oder teilweise in gelbliches oder rötliches Eisenhydroxyd umgewandelt, das die ursprüngliche ringförmige Anordnung noch mehr oder minder zeigt. Charakteristisch an Fig. 2 sind die häufigen Radialsprünge, die auch sonst, wenn auch nicht so deutlich, zu beobachten sind. Durch das Auswittern des Mittelschildes werden oft sehr kleine doppelbrechende Körnchen freigelegt, von denen es allerdings zweifelhaft ist, ob es sich um primär vorhandene oder nachträglich zugeführte winzige Quarzkörnchen (?) handelt. Der länglich ausgebildete Einschluß Fig. 3 dürfte durch Zusammentreten zweier normaler Achtecke gebildet sein; das dunkle Innenoval ist gelb, ebenso auch die weniger tief geschwärzten Teile der Außenringe. Die Größe all dieser Gebilde ist etwa 0,3 mm.

Derartige Achteckfiguren finden sich an einzelnen Fluorithexaedern auf allen drei Hexaederebenen, die Schwerkraft scheint demnach bei der Bildung keine störende Wirkung auszuüben. In weitaus der Mehrzahl der Fälle (150) sind die Achtecke so orientiert, daß vier ihrer Begrenzungslinien den Hexaederkanten parallel laufen. Nur in wenigen Ausnahmefällen — 2% — ist diese Orientierung nicht zu beobachten, z. B. gerade bei Fig. 1, bei welcher der kleinste Winkel zwischen einer Hexaeder- und einer Achteckskante etwa 7° beträgt. Dieser geringe Prozentsatz nicht orientierter Einschlüsse berechtigt wohl nicht, einen Zusammenhang zwischen der Symmetrie des Einschlusses und des Wirts zu leugnen.

Als in gewissem Sinne vereinfachter Achteckstyp können die gar nicht seltenen Einschlüsse der Fig. 4 und 17 gelten, die nach dem Schema eines oder mehrerer einem Quadrat einbeschriebenen Kreise gebaut sind. Sie sind wesentlich kleiner, nur 0,05—0,1 mm im Durchmesser, zeigen keinen Mittelschild, häufig aber radiale Sprünge und sind stets diagonal gegen die Hexaederkanten gestellt. Die bisher beschriebenen Einschlüsse finden sich in farblosen, wenigstens nur sehr schwach gefärbten Fluoriten. Ähnliche, jedoch in etwas anderer Ausbildung findet man in den dunkelblau erscheinenden Kristallen. In solchen finden sich gelegentlich bis mm-große unregelmäßig-kugelige Sufideinschlüsse, die sich nach dem Anschleifen leicht mit der Nadel herausbohren lassen. An solchem Material konnte qualitativ die Zusammensetzung aus Eisen, Kupfer und Schwefel nachgewiesen werden. In einigen Fluoriten fanden sich auch wohlausgebildete Pentagondodekaeder,

so daß damit auch das Vorkommen von Pyrit festgestellt ist, wenn es sich auch meistens um Chalkopyrit handeln dürfte. Auch sind die Einschlüsse in diesen Fluoriten bis 3 mm tief eingesenkt und zeigen nicht die feine Zierlichkeit der Zeichnung wie die dünnen in den hellgefärbten Fluoriten. Typisch ist Fig. 5. Die ebene Ausdehnung des ganzen Gebildes beträgt wieder 0,35 mm, die Dicke des Mittelkörpers bis 0,1 gegen 0,02 der früheren. Im wesentlichen ist der Querschnitt gleichartig gestaltet wie der der früher beschriebenen; auf der dem Kristall zugewandten Seite ist die Sulfidmasse eben begrenzt; die Außenseite aber wölbt sich stark kugelartig auf, aber viel stärker als die schildartigen Mittelstücke der vorher beschriebenen Einschlüsse; man könnte den gesamten Querschnitt am besten mit dem eines Hutes mit flacher Krempe vergleichen, Fig. 6; auch hier zeigen sich auf dem kugligen Körper wieder um den Mittelpunkt konzentrisch angeordnete Wülste. Weniger deutlich ausgeprägt ist hier ferner das Achtecksringsystem; die Mittelmasse erstreckt sich in einer an vier senkrechte Radspeichen erinnernden Weise bis nahe an den Achtecksrand. Eigentümlich ist an einer Stelle die schleifenförmige Ablagerung der Substanz des Außenringes. Bei den Einschlüssen der farblosen Fluorite ist die Oberfläche der eingeschlossenen Substanz meist schwarz; bei denen im blauen erkennt man häufig noch die messinggelbe Farbe, wenn auch oft rötliche und bläuliche Anlauffarben vorkommen.

Sechseckstyp. Außer den achtseitig begrenzten finden sich besonders unter denen im blauen Fluorit solche mit sechsseitiger Umrandung, Fig. 7 und 8. Auf Fig. 7 ist ein ziemlich gleichwinkliges, in 8 ein ungleichwinkliges Sechseck zu erkennen, ersteres mit einem wenig, letzteres mit sehr stark entwickeltem Mittelkörper, der eine (von der wieder ebenen Unterfläche abgesehen) deutliche Tropfenform aufweist. Aus diesen Gebilden geht hervor, daß die polygonale Gestaltung der Sulfidmasse nicht die Folge einer Kristallstruktur sein kann. Man sieht sie nur schwach angedeutet auch am Rande »größerer«, unregelmäßig rundlich geformter Erzklümpchen, ohne daß es bei solchen zur vollkommenen Ausbildung eines polygonalen Randes gekommen wäre, Fig. 8. Es scheint demnach zwischen der Masse der Sulfideinschlüsse und ihrer mehr oder weniger polygonalen Ausbildungsform die Beziehung zu bestehen, daß die kleinen — Form des niedrigen Hutes — eine viel vollkommenere geometrische Ausbildung zeigen als die größeren mit dem viel dickeren inneren Hutkörper.

Rautentyp. In den schwach gefärbten Fluoriten findet sich unmittelbar neben den beschriebenen Achtecken eine weitere Ausbildungsform sulfidischer Erzeinschlüsse von rautenförmigem Umriß. Sie unterscheiden sich insofern von den bisher beschriebenen, als sie in der Mitte nicht wesentlich dicker als an den Rändern sind. Sie lassen zwar auch häufig eine Anreicherung der Substanz in einem Mittelschild erkennen; aber ebensolche

Anreicherungen findet man außen an den Enden der Rautendiagonalen. Der Ringbildung analog ist hier nur eine Substanzanhäufung in einigen, den Umrissen parallel gehenden Leisten vorhanden. Die ganze Masse des eingeschlossen Materials ist ferner hier in kleinen idiomorphen Einzelteilchen enthalten, die, wie in Fig. 11 und 12 am deutlichsten zu sehen ist, eine den Rautenachsen parallele oder diagonale rechtwinklige Begrenzung haben. Der Durchmesser der Raute ist bei den verschiedenen Einschlüssen etwa $\frac{1}{3}$ mm, also von der gleichen Größenordnung wie der der Achtecke. Die Rautenausbildung ist seltener als die Achtecksform; die überwiegende Zahl ist so orientiert, daß die Rautenachsen parallel den Würfelkanten liegen; in einem Falle wurde aber auch hier eine Abweichung um etwa 7° von dieser Orientierung beobachtet. Der Winkel der Rautenbegrenzung ist nicht konstant, wie ja überhaupt z. B. an Fig. 12 eine Kombination von mindestens zwei Rauten, einer nicht viel von 90° entfernten und einer flacheren, vorzuliegen scheint. Der häufig auftretende, oft nur aus Leisten bestehende Innenschild nähert sich mehr quadratischer Form. Auf Fig. 12 ist er nur in Gestalt von vier hakenförmigen Winkelleisten angedeutet. Bemerkenswert ist Fig. 11, wo eine Raute unmittelbar an eine zweite anders orientierte und weniger vollkommen ausgebildete angrenzt. Es macht den Eindruck, als hätten sich diese zwei Systeme vollkommen unabhängig voneinander gebildet, bis sie zu einem »zufälligen« Aneinandergrenzen gekommen sind. Kleinere Gebilde, etwa $\frac{1}{5}$ mm groß, zeigen dann öfters eine Auflösung zu kreuz- oder sternenförmigen Gebilden, wo im wesentlichen nur die Rautenachsen vorhanden sind. Im Prinzip ebenso aus kleinen, etwa rechtwinklig begrenzten Erzteilchen bestehende Einschlüsse zeigen als Gesamtumriß selten eine einem Ditrigon ähnliche Form, man kann in den Innenanteilen wieder gewisse Anklänge an die Rautenform finden; jedenfalls geht aus der Verschiedenartigkeit der Gesamtbegrenzung hervor, daß es sich hier ebenfalls nicht um die Folgeerscheinung einer bestimmten Kristallstruktur handelt, sondern daß der polygonale Umriß von anderen Ursachen bedingt sein muß. Rauten- und Achteckseinschlüsse kommen häufig unmittelbar nebeneinander am gleichen Kristall vor.

Es ist nicht möglich, eine völlig befriedigende Theorie für die Bildungsweise dieser merkwürdigen Erzeinschlüsse zu geben. Doch scheinen mir dabei die folgenden Gesichtspunkte von Bedeutung zu sein. Die Fig. 13 zeigt eine Zwillingsverwachsung zweier nicht besonders gut erhaltener Achteckseinschlüsse, bei der die Mittelplatten einander in einer Einschnürung berühren, wie man sie beim Zusammenfließen zähflüssiger Tropfen erwarten könnte. Für einen ursprünglich flüssig-kolloidalen Zustand spricht dann ferner auch die eigentümliche Form des »Hutprofils«; das Auftreten der fast regelmäßig vorhandenen radialen Sprünge kann ferner nur mit einer Volumverminderung in Einklang gebracht werden. Man kann sich dann den Vorgang folgender-

maßen denken: Das in der ankommenden, sehr heißen Lösung richtig oder als Sol gelöste Sulfid flockt an der Oberfläche schon vorhandener Fluorite aus, sei es als Folge der von der Abkühlung verminderten Löslichkeit oder sei es durch eine von den Fluoriten ausgehende Elektrolytwirkung; es schlagen sich also kleine, wasserhaltige Gelklümpchen auf der Fluoritoberfläche nieder. Nun folgen zwei Prozesse gleichzeitig oder in rascher Aufeinanderfolge: es erfolgt eine Entwässerung der Gelmassen unter Volumverkleinerung, wobei das Bestreben besteht, sich zu Kugelform, ähnlich wie die Teilchen einer Ölsuspension, zusammenzuziehen. Da aber die Gelkörperchen nicht frei in der Flüssigkeit schweben, sondern auf der Oberfläche der Fluorite aufliegen, unterliegen sie auch den Adhäsionskräften dieser Oberfläche. Sie erhalten einerseits eine ebene Unterfläche und zeigen die Kugeloberfläche nur gegen die Flüssigkeit zu. Andererseits werden am Umfang der sich zusammenziehenden Klümpchen die am stärksten entwässerten Außenanteile von der Unterlage festgehalten, während die übrige noch nicht so stark entwässerte Masse sich gegen die Mitte weiter zurückzieht. Dieser Vorgang wiederholt sich oftmals sprungartig, und mir scheint die nach innen gezogene Schlinge der Fig. 5 eine direkte Spur dieses Vorganges zu sein. Bleiben zufällig einmal dickere Außenringe bestehen, so verrät sich bei ihnen die zunehmende Volumverringerung durch die Bildung der radialen Sprünge. Nicht übersehbare Verschiedenheiten der Zeit, in der sich dieser Vorgang abspielt, der Konzentration und Temperaturen mögen die mehr oder weniger große Regelmäßigkeit der entstehenden Gebilde verursachen, ebenso wie eine aus jenen Bedingungen sich ergebende Verschiedenheit der Viskosität das Mengenverhältnis zwischen mehr im »Ring« oder mehr im »Hut« abgeschiedener Substanz regeln kann.

Wie schon erwähnt, muß durch die gleichzeitige oder bald darauf folgende Kristallisation weiterer Fluoritschichten die Einlagerung bzw. Überdeckung des Sulfids durch Fluorit erfolgt sein, so daß die Spur des beschriebenen Vorgangs fixiert wurde. Dieses Einkristallisieren ist möglicherweise für die geometrisch bestimmte Gestalt und die Orientierung der Einschlüsse verantwortlich zu machen. Man könnte sich denken, daß die nach verschiedenen Richtungen verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeit eine Art Zusammenschieben des sich kontrahierenden Sulfidgeles bedingt. Die diagonal zu den Hexaederkanten gestellten kleinen Quadrate würden dieser Annahme entsprechen, wenn man, was durchaus plausibel ist, die Hexaedernormalen als kleinste Wachstumsgeschwindigkeit auffaßt, während die Richtungen Senkrecht zu den {110}-Flächen mit ihrer größeren Wachstumsgeschwindigkeit die Sulfidsubstanz rascher gegen den Mittelpunkt hinbewegen. Da aber eine solche Annahme wieder besondere Annahmen über den Vorgang des Wachstums des Fluorits zur Voraussetzung hätte, kann sie nicht als mehr als eine Möglichkeit bewertet werden. Eine andere Mög-

lichkeit wäre die: das Gleiten während des Zusammenziehungsvorganges erfolgt nach verschiedenen Richtungen infolge der Kristallnatur der Unterlage ungleichartig. Das wäre vereinbar mit der Symmetrie der Acht- und Vierecksfiguren, versagt aber zur Deutung der Sechsecke. Die Anordnung der Sulfidteilchen des Rautentypus endlich läßt sich mit keinem dieser Deutungsversuche vereinigen, und doch können die Entstehungsbedingungen der Einschlüsse der verschiedenen Typen bei ihrem unmittelbaren Zusammenvorkommen nicht allzu verschieden gewesen sein.

Die Einschlüsse von Eisenoxyd sind so gut wie ausschließlich auf die dunkelblauen Fluorite beschränkt und zeigen niemals einen den sulfidischen analogen Formenreichtum. Anklänge an kristallographische Formen fehlen ganz; am häufigsten sind angenähert kreisrunde Scheibchen, Fig. 5 und 7, Anhäufungen solcher zu spindelartigen Gebilden, ferner Ringe, wenn der kleine Kreis nicht völlig mit Oxyd ausgefüllt ist. Das Eisenoxyd ist in feinster Verteilung in dem Fluoritkristall aufgenommen, erfüllt also nicht Hohlräume von den angegebenen Formen, sondern was man als Form beobachtet, sind die Umrisse des ganzen Schwarms der Oxydteilchen. An allen beobachteten Vorkommen liegen diese Oxydeinschlüsse etwas tiefer als die im gleichen Kristall vorhandenen Sulfideinschlüsse; niemals kommen in gleicher Schicht oxydische und sulfidische zusammen vor. Demnach ist erst in den zuletzt aufgetretenen Lösungen die Konzentration von Schwefelwasserstoff so groß geworden, daß sich Sulfide bilden konnten.

Beziehungen der Einschlüsse zur Färbung der Fluorite.

Auch die fast schwarz erscheinenden Wölsenberger Stinkspäte sind nicht durch ihre ganze Masse hindurch dilut gefärbt; im Dünnschliff sieht man nahezu undurchscheinende Anteile von einem unregelmäßigen Netzwerk farblosen Fluorits durchzogen. Die Grenzen gehen kristallographischen Ebenen parallel, vorwiegend denen von {111}, so daß man häufig schwarze Dreiecke in farbloser Masse eingestreut finden kann. Die Tiefe der Färbung entspricht also nicht der Absorption einer gleichmäßig verteilten Farbschicht, sondern ist ein Mittelwert aus gefärbten und ungefärbten Anteilen, die in ihrem quantitativen Verhältnis und ihrer absoluten Absorption sehr wechseln können. Sehr häufig sind fast schwarz erscheinende, frei ausgebildete Hexaeder, die in ihrer Hauptmasse jedoch fast farblos sind und nur außen von einer 1—2 mm dicken, stark gefärbten Schicht umgeben sind. Diese Schicht ist manchmal gleichmäßig dilut gefärbt, häufiger aber besteht sie aus mehreren oder vielen sehr dünnen violetten Parallelschichten, durch schwach oder nicht gefärbte Zwischenenräume voneinander getrennt. Die Farbintensität auf einer solchen blauen oder violetten Hexaederschicht ist oft wolkig auf ihr verteilt. Dünnschliffe ergeben oft auch in solchen dem Auge dilut erscheinenden Flächen eine Auflösung in kleine diagonal gestellte

Quadrate und Rechtecke von etwa 0,05 mm Kantenlänge, die an ihren Begrenzungskanten nahezu oder ganz farblos erscheinen, im Inneren aber blaue Farbe verschiedener Tiefe zeigen. Die Begrenzungskanten sind parallel den Spuren der Spaltbarkeit von {111}.

Im Innern farbloser und sehr schwach bläulich gefärbter Fluorithexaeder findet man ferner oft kleine und sehr dünne Dreiecke von tiefblauer Farbe in der Lage von drei um eine trigonale Achse gruppierten Ikositetraederflächen {311}, oft mehrere durch farblose Parallelschichten voneinander getrennt. Die Scheitelpunkte solcher dreikantiger Ecken liegen annähernd auf einer Raumdiagonale des betreffenden Hexaeders. Als Parallelerscheinung sind dann nicht selten an weingelben Fluoriten die Ecken und ein Teil der anschließenden Kanten zu einer rauhen unregelmäßigen Kalotte weggeätzt, auf die sich nun wieder eine Schicht tiefstblauen Fluorits aufgelagert hat, nach außen von nicht sehr vollkommenen Ebenen von {311} begrenzt.

Nimmt man nun mit F. Henrich[1]) die Blaufärbung als eine Wirkung radioaktiver Substanzen an, so sind für den Mechanismus des Färbungsvorganges zwei Möglichkeiten vorhanden: Entweder unterliegen die Fluorithexaeder während ihres Wachstumes einer von außen stammenden, etwa von benachbarten Uranmineralien kommenden Strahlung, oder es handelt sich um während des Wachstums in feinster Verteilung eingeschlossene Mengen aktiver Substanzen. Die Inhomogenität der Farbverteilung spricht für die zweite Annahme. Es müssen während der Bildung der Fluoritkristalle zeitlich aufeinanderfolgend Lösungen von größerem und geringerem Gehalt an Radium abgewechselt und ihre aktiven Bestandteile in nicht homogener Weise an den werdenden Kristall abgegeben haben, vielleicht unter der Mittelwirkung submikroskopischer Mengen ausflockender Kolloide. Für letztere Annahme bilden die Farbenerscheinungen an den beschriebenen Einschlüssen eine Stütze. Dort, wo durch nachträgliche mechanische oder chemische Einwirkung die eingeschlossene Substanz entfernt wurde, zeichnen sich die Umrisse der verschwundenen Sulfidmasse in einer äußerst zarten Blaufärbung der Fluoritunterlage ab; so sind die feinen Ringzeichnungen auf Fig. 14 nur mehr als »Blauabdruck« im Fluorit vorhanden, die Einschlußsubstanz existiert nur noch in ganz geringen Resten, die in der Fig. 14 durch tiefschwarze Farbe zu erkennen ist. Ebenso sind die Grautöne im Inneren der Rautenfigur 12 von Blaufärbung des umgebenden Fluorits hervorgerufen. Das bemerkenswerteste Objekt endlich ist in Fig. 15 abgebildet. Der Kern dieser eigentümlichen Anordnung besteht aus kompaktem Sulfid, vermutlich Kupferkies. Die ähnlich wie Kehrbesen geformten, nach außen unscharf begrenzten trigonal um den Kern angeordneten Gebilde sind ganz tiefblau gefärbter Fluorit. Man erkennt unter dem Mikroskop in diesen

1) F. Henrich, Sitz.-Ber. Phys. Med. Societät Erlangen 1914, **46**. — Journ. prakt. Chemie 1917, **96**, 73. — Z. angew. Chemie 1920, **33**, 5, 20, 33.

Wolken eine große Anzahl kleinster Erzteilchen, bei deren Ausfallen besonders viel radioaktive Substanz mitgerissen worden sein muß, so daß lokal eine Färbung von der Intensität der stärkst gefärbten Stinkspäte entstehen konnte. In Fig. 16 ist ein wenig deutlich geformter Erzeinschluß abgebildet, von dem aus eine ebenfalls intensive Blaufärbung in Form feiner unregelmäßiger Spalten oder Härchen ausgeht. Endlich sind die laibchenförmigen Eisenoxydeinschlüsse ausnahmslos von einer blauen Zone umgeben. Es kann nicht das Fe_2O_3 als solches sein, das die aktive Masse darstellt; man findet auch gelegentlich dieselben blauen Laibchen ohne Füllung mit Eisenoxyd, ein Beweis, daß die aktive Substanz und das Eisenoxyd nur unter gleichen Bedingungen ausgefallen sind. An all diesen Vorkommen ist eine Messung der Reichweite der aktiven Strahlung nicht möglich, da die aktive Substanz niemals von erkennbaren Zentren ausgeht und damit die notwendige Vorbedingung zur Messung fehlt. Dagegen liegt in Fig. 17 ein der Messung zugänglicher Fall vor. An einem Fluorithexaeder ist eine leicht violett gefärbte Schicht parallel einer Hexaederebene vorhanden, auf welcher sich eine Anzahl von Sulfideinschlüssen der beschriebenen Art gebildet haben, und um diese Einschlüsse sind farblose Höfe vorhanden; diese stellen somit ein Gegenstück zu den pleochroitischen Höfen dar; während diese eine Färbung infolge von radioaktiver Wirkung erhalten haben, scheint hier eine primäre durch Aktivität erzeugte Färbung durch einen zweiten radioaktiven Vorgang, dessen Sitz in dem Einschluß zu suchen ist, wieder zerstört worden zu sein. Man erkennt ferner noch eine Anzahl ausgebleichter Kreise, deren Aktivitätssitz teils in eben noch erkennbaren Erzeinschlüssen liegt, teils aber in solchen, die unter der mikroskopischen Sichtbarkeit sind. Man hat hier also das vollkommene Gegenstück zu der oben erwähnten inhomogenen Färbung, hervorgerufen durch nicht sichtbare, die aktive Substanz mitreißende Niederschläge; die offene Frage ist nur die, warum die letzteren in einer zur Fluoritstruktur in bestimmter Beziehung stehender Anordnung auftreten. Die den Einschluß umgebenden farblosen Höfe haben eine Breite von 0,023 mm im Mittel. Berechnet man die Reichweiten der langlebigen Uranspaltungsprodukte für Fluorit nach der Beziehung: Die Produkte aus den Reichweiten in zwei Medien und deren Dichte sind proportional den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten derselben Medien, so ergibt sich aus den in Luft gemessenen Reichweiten:

$\sqrt{\text{Atomgew. Luft}} = 3{,}79$, Dichte der Luft: 0,0012			$\sqrt{\text{Atomgew. } CaF_2} = 7{,}68$, Dichte CaF_2: 3,2	
	Halbwertszeit	Reichweite in Luft	Reichweite in Fluorit	
U_I	5×10^9 a	2,50 cm	0,0019 cm	
U_{II}	2×10^6 a	2,90 »	0,0022 »	Beobachtet 0,0023—0,0025
Ionium	10^5 a	3,11 »	0,00236 »	
Radium	1600 a	3,30 »	0,0025 »	

Die gute Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Werten läßt die Deutung der Höfe als eine Uran-Radiumwirkung als wohl berechtigt zu.

Zum Schluß sei auf eine wenn auch nur in zufälligem Zusammenhange mit den Einschlüssen stehende Erscheinung hingewiesen: man findet gelegentlich Fluorite mit ausgeheilten Sprüngen, die manchmal quer durch einen der beschriebenen Einschlüsse hindurchgehen, z. B. Fig. 18. Diese Sprünge durchsetzen die Kristalle in mehreren Scharen; sie als eine Folge tektonischer Bewegung des Untergrundes aufzufassen, scheint wohl unmöglich; eher muß man in ihnen eine Temperaturwirkung vielleicht von plötzlich auftretenden heißen Lösungen oder Dämpfen erblicken. Man sollte zunächst eine Sprungbildung parallel den Spaltflächen erwarten; aber auch rasch erhitzte Fluorite zerspringen mit ganz unregelmäßigen Flächen. Der Umstand, daß der Einschluß von einem scharfkantigen Sprunge durchsetzt ist, beweist die sekundäre, nach der Verfestigung und Einhüllung des Einschlusses und vermutlich auch vollkommenen Abkühlung des Wirtkristalles erfolgte Ursache des Sprunges. Das Verkittungsmittel ist ein leicht blau gefärbter Fluorit.

XVII. Die halogenwasserstoffsauren Salze des Anilins, ortho-Toluidins und der ortho-halogensubstituierten Anilinabkömmlinge.

Von

A. Ries in Freising.

(Mit 23 Textfiguren.)

Von den 15 hierher gehörigen Salzen sind bisher nur Anilinbrom- und -jodhydrat, *o*-Toluidinbromhydrat, sowie eine Kristallwasserverbindung des ortho-Toluidinchlorhydrates teilweise untersucht und beschrieben worden; in der Reihe der Parasubstitutionsprodukte nur *p*-*Cl*- und *p*-Bromanilinchlorhydrat, während meta-Verbindungen überhaupt noch keine Untersuchung erfahren haben. Angeregt durch die nahe Übereinstimmung, die zwischen Kaliumnitrat ($a:b:c = 0{,}5910:1:0{,}7011$) und Anilinnitrat ($a:b:c = 0{,}5723:1:0{,}6265$) in Achsen- und Kohäsionsverhältnissen herrscht (bei beiden Spaltbarkeit nach {010}), hatte ich ursprünglich mit Untersuchung und Darstellung der hierher gehörigen Nitrate begonnen in der Hoffnung, eventuell Deformationen zu erhalten, welche mit einer oder mehreren der fünf Modifikationen des Ammoniumnitrates korrespondieren könnten. Da sich aber Schwierigkeiten bei den Kristallisationsversuchen ergaben, deren Überwindung längere Zeit erfordert, untersuchte ich nebenbei die besser kristallisierenden Halogenide der ortho-, meta- und para-Reihe vollständig. Da aber die Veröffentlichung sämtlicher untersuchter Salze und die Erörterung der hier herrschenden morphotropen Beziehungen den zur Verfügung stehenden Raum weit über das zulässige Maß hinaus überschreiten würde, so seien hiermit vorläufig nur die Untersuchungsdaten über die ersten 15 Salze mitgeteilt, ohne Besprechung ihrer vielfachen Beziehungen, um Wiederholungen bei der am Schlusse doch notwendigen Generalerörterung über alle drei Reihen zu vermeiden. Einleitend sei nur folgendes bemerkt: Betrachtet man Anilinchlorhydrat als Ammoniumchlorid, in welchem ein *H*-Atom durch C_6H_5 ersetzt ist, so lassen sich theoretisch

bei ihm und seinen Homologen Deformationen der zwei kubischen Strukturen des Ammoniumchlorides erwarten, vorausgesetzt, daß nicht der übergroße Einfluß des verhältnismäßig sehr großen Phenylkomplexes eine überhaupt ganz neue Struktur bedingt oder eine auftretende Polymorphie das Bild trübt. Überraschenderweise besitzen nun von den zwölf wasserfrei kristallisierenden Salzen elf eine pseudokubische Struktur, während nur ortho-Toluidinjodhydrat eine scheinbare Ausnahme macht, aber jedenfalls nur infolge von Isodimorphie mit dem Bromhydrat[1]). Der pseudokubische Charakter des Anilinchlorhydrates einerseits und Anilinbrom- und -jodhydrates anderseits ist ohne weiteres ersichtlich und bedarf keiner näheren Erörterung. Vgl. hierzu Fig. 1, 5 und 7. Die rhombisch pyramidale Modifikation, welche bei den meisten Gliedern auftritt, hat ebenfalls pseudokubischen Charakter, wobei die Prismen und die Basis ein nur in der Ebene der a- und b-Achse deformiertes Hexaeder bilden. Da diese Flächen in der Regel als einzige auftreten, waren zahlreiche Kristallisationen notwendig, um über den Charakter des pseudokubischen Zonenverbandes Aufschluß zu erhalten und deren Winkel mit den regulären vergleichen zu können und so Aufschluß über die Struktur zu erhalten.

Kristallisationsversuche an den entsprechenden Fluoriden lieferten so unbefriedigende Ergebnisse, in der Regel Ausblühungen oder höchstens ganz schlecht begrenzte Kristalle, daß ich diese Verbindungen nicht weiter verfolgte. Auch die alkylsubstituierten homologen Salze, wie Methylanilinchlorhydrat, sind infolge sehr großer Löslichkeit in Wasser und Alkohol nur schwer erhältlich und konnten hier nicht mehr aufgenommen werden. Doch werde ich sie weiter verfolgen.

Anilinchlorhydrat = $C_6H_5(NH_2).HCl$.

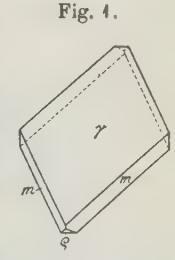
Schmelzpunkt: 192° C.

Spezifisches Gewicht: 1,228 bei 17° C.

Monoklin (mimetisch). $a:b:c = 1,2969:1:0,8674$; $\beta = 94°49\frac{1}{2}'$.

Aus warmer wässeriger oder alkoholischer Lösung nur dünntafelige Aggregate, bei 13° C und langsamer Verdunstung über Schwefelsäure spitze biegsame Täfelchen, Fig. 1, die fast durchweg aus zahlreichen Zwillingslamellen, hauptsächlich nach $r\{101\}$ bestanden, so daß an den lamellenärmsten die Hauptwinkel für Bestimmung der Elemente nur approximativ gemessen werden konnten. Aus salzsaurer Lösung durch freiwillige Verdunstung bei 10° C öfters ausschließlich dünne dreieckige Täfelchen von

Fig. 1.



1) Auch in der meta- und para-Reihe kristallisieren die meisten Verbindungen in ähnlichen oder korrespondierenden Strukturen, z. B. meta-Chloranilinjodhydrat, meta-Toluidinjodhydrat, para-Bromanilinchlorhydrat und -bromhydrat usw.

monoklin domatischem Habitus, welche nur $r\{101\}$, $m(110)$ und $m(1\bar{1}0)$ als Hauptflächen besaßen; am einen Ende waren regelmäßig $\varrho(\bar{1}01)$ und $t(\bar{3}01)$ vorhanden, Fig. 2; $o\{\bar{1}11\}$ tritt selten als schmale Abstumpfung der Kante $[r(101):m(\bar{1}10)]$ auf.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*104° 32′
$m:r = (110):(101) =$	—	*68 21
$r:\varrho = (101):(\bar{1}01) =$	—	*67 29
$r:o = (101):(\bar{1}11) =$	78° 30′ ca.	77 43
$\varrho:t = (\bar{1}01):(\bar{3}01) =$	32 11	32 40

Spaltbarkeit vollkommen nach $r\{101\}$.

Optische Achsenebene parallel $b\{010\}$; die erste Mittellinie senkrecht auf $r\{101\}$; $2E$ groß.

Einfache Kristalle konnte ich von dieser Verbindung nicht erhalten; in der Regel waren es vielfache Wiederholungszwillinge nach $r\{101\}$; daneben sind auch fast immer zahlreiche Lamellen $m\{110\}$ und $m\{1\bar{1}0\}$ und $\varrho\{\bar{1}01\}$ vorhanden, so daß sämtliche Flächen des Pseudooktaeders an der Zwillingsbildung teilnehmen. Seltener ist auch $b\{010\}$ Zwillingsfläche dünner Lamellen. Der lamellare Aufbau der Kristalle wird noch komplizierter durch eine reichliche lamellare Zwillingsbildung nach einer Fläche $x\{hkl\}$, die als ausgebildete Fläche zwar nicht auftritt, aber zahlreiche dünne Lamellen nach dieser Fläche durchziehen die Kristalle. Die Spuren derselben bilden auf $r\{101\}$ mit der Kante $[r:m]$ ca. 87°; da aber der Winkel derselben mit dieser Kante auf den dünnen Prismenflächen nicht gemessen werden kann, so ist es vorläufig unmöglich, die Indizes dieser Zwillingsfläche zu bestimmen. Einfache Zwillinge nach dieser Fläche erhielt ich öfters beim Abkühlen einer salzsauren Lösung des Salzes in der Ausbildung von Fig. 3. Indem drei solcher Zwillinge nach $\{hkl\}$ einen Durchdringungsdrilling nach $m\{110\}$ bilden, entstehen die zierlichen Gebilde, wie sie in

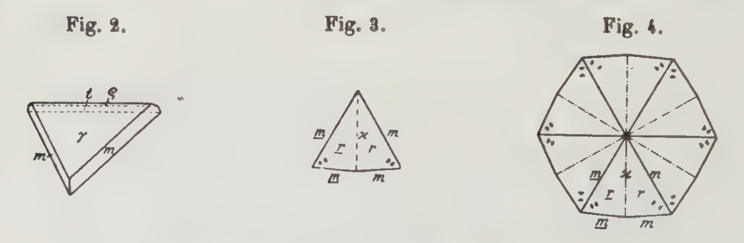


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 4 auf $r\{101\}$ projiziert dargestellt sind, die eigentlich Zwölflinge mit abwechselnder wiederholter Zwillingsbildung nach $m\{110\}$ und $x\{hkl\}$ darstellen. Während sie aus wässeriger Lösung nur seltener kristallisieren, erhält man sie leicht aus dem Schmelzfluß unter einem gepreßten Deckglas.

Das prächtige kaleidoskopartig wechselnde Aussehen der erstarrten Schmelze dieses Salzes wird dadurch noch komplizierter, daß die einzelnen Sektoren mehr oder minder häufige Lamellen nach den übrigen Gesetzen mit Ausnahme von $r\{10\bar{1}\}$ enthalten. Beim Erwärmen tritt vermehrte Lamellenbildung auf, die bis zum Schmelzpunkte beständig ist.

Anilinbromhydrat = $C_6H_5(NH_2).HBr$.

Spez. Gew. 1,682 bei 16° C.

Rhombisch bipyramidal. $a:b:c = 0{,}72167:1:0{,}8146$.

Lang beobachtete an Kristallen, welche er von Martius (aus Hofmanns Laboratorium) erhalten hatte, die nach der a-Achse verlängerte Kombination von $b\{010\}$ mit $q\{011\}$, $c\{001\}$ und einer gerundeten Bipyramide $x\{272\}$. Die von Hiortdahl (Zeitschrift für Kristallographie 1882, 6, 471) dargestellten Kristalle zeigen die Formen $b\{010\}$, $q\{011\}$, $m\{110\}$ und sind meist tafelförmig und nach der a-Achse verlängert (Fig. 5). Ich erhielt durch Abkühlung heißer wässeriger Lösungen nach der a-Achse verlängerte und nach $c\{001\}$ tafelige Kristallaggregate mit den Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $q\{011\}$, $t\{012\}$, $r\{101\}$, $s\{205\}$ und $k\{013\}$ (Fig. 6).

Fig. 5.

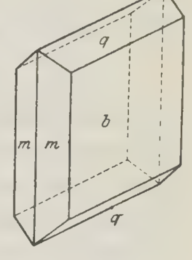
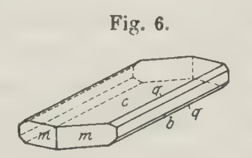


Fig. 6.



	Berechnet:	Beobachtet: Hiortdahl:	Lang:	Ries:
$q:q = (011):(0\bar{1}1)$ =	—	78°34′	78° 4′	*78°20′
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$ =	—	71 44	—	*71 38
$m:q = (110):(011)$ =	68°18½′	—	—	68 23
$c:r = (001):(101)$ =	48 28	—	—	48 29
$m:r = (110):(101)$ =	52 37	—	—	52 27
$c:t = (001):(012)$ =	22 10	—	—	22 34
$c:s = (001):(205)$ =	18 3	—	—	18 30
$c:k = (001):(013)$ =	15 0	—	—	14 41
$x:x_{,} = (272):(27\bar{2})$ =	—	—	37 50	—
$x:b = (272):(010)$ =	—	—	24 40	—
$x:q = (272):(011)$ =	—	—	33 55[1]	—

[1] Diese drei letzten Winkelangaben Langs stimmen aber weder untereinander noch mit den von ihm angegebenen Indizes überein, weshalb die letzteren fraglich bleiben. P. Groth gibt dafür die ebenfalls fraglichen und mit den angegebenen Winkeln nicht übereinstimmenden Indizes {252} an in seiner »Chem. Kristallographie« IV. Tl., S. 171, Leipzig 1917.

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen, nach $a\{100\}$ deutlich, nach $b\{010\}$ ziemlich vollkommen.

Doppelbrechung negativ; Achsenebene $a\{100\}$, erste Mittellinie Achse c, $2E = 35^\circ$, $\varrho < v$ (Lang). Beim Erhitzen starke Änderung der Doppelbrechung, aber ohne Umwandlung in eine andere Modifikation. Infolge der starken Dispersion auch zwischen + Nikols nicht vollständige Auslöschung.

Anilinjodhydrat = $C_6H_5(NH_2).HJ$.

Spez. Gew. 1,906 bei 16° C.

Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 0,7310 : 1 : 0,8093$.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$, $x\{121\}$, $y\{232\}$.

Aus schwach jodwasserstoffhaltiger wässeriger Lösung erhielt ich das Salz bei Verdunstung über Schwefelsäure bei 16° C in nach der c-Achse gestreckten Individuen mit vorherrschenden $m\{110\}$, $b\{010\}$ und $q\{011\}$ mit $c\{001\}$ und $x\{121\}$ als schmaler Abstumpfung der entsprechenden Kanten, bisweilen noch mit hinzutretendem $y\{232\}$; $x\{121\}$ tritt auch leicht als Anätzungsfläche auf (Fig. 7). Bei Abkühlung heißer wässeriger Lösungen scheiden sich dicke, nach der a-Achse verlängerte Kristalle mit $q\{011\}$ und gerundetem $m\{110\}$ aus, während $a\{100\}$, $b\{010\}$ und $c\{001\}$ nur als sehr schmale Abstumpfungsflächen erscheinen. Bei Eindunsten der letzten Mutterlaugen bisweilen nach $b\{010\}$ tafelige Kriställchen mit $c\{001\}$ und $m\{110\}$ als Endflächen, Fig. 8. Dieselben enthalten öfter sehr dünne

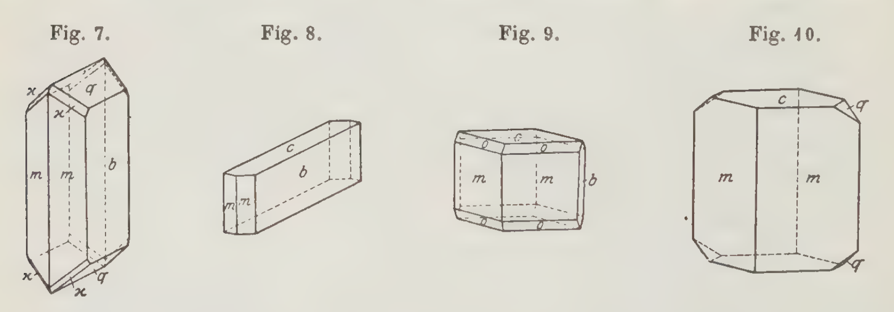


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9. Fig. 10.

Zwillingslamellen nach $r\{101\}$. Oder es bilden sich Individuen vom Habitus der Fig. 9, mit vorherrschendem $m\{110\}$ neben $c\{001\}$, $b\{010\}$ und $o\{111\}$. Freiwillige Verdunstung einer Lösung in 96%igem Alkohol liefert bei etwa 10° C nach der c-Achse mehr oder minder gestreckte Kristalle mit $c\{001\}$, $q\{011\}$ und sehr schmalem $b\{010\}$, Fig. 10. Diese Kristalle sind häufig Wiederholungszwillinge nach einer Fläche von $r\{101\}$, oder sie sind von zahlreichen dünnen Lamellen sämtlicher vier Flächen dieser letzteren Form durchsetzt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*72° 20′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*77 58
$m:q = (110):(011) =$	68° 12½′	68 12½
$c:o = (001):(111) =$	53 54	53 48
$m:x = (110):(121) =$	32 52	32 41
$b:x = (010):(121) =$	42 40	42 34
$b:y = (010):(232) =$	50 52	50 30

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $b\{010\}$, vollkommen nach $c\{001\}$; auf $a\{100\}$ eine Art Faserbruch parallel der Prismenkante; doch ist Genaueres wegen der großen Zerbrechlichkeit der Kriställchen nicht zu ermitteln gewesen.

$a\{100\}$ ist optische Achsenebene, die c-Achse erste Mittellinie. Beim Erhitzen beobachtete ich keine Umwandlung bis zu beginnender Sublimation.

1,2-(*o*-)Toluidinchlorhydrat = $C_6H_4(CH_3)(NH_2).HCl$.

Schmelzpunkt 215° C. Bei etwa 135° C beginnt ein schwaches Sublimieren, worauf bei etwa 150° C Umlagerungen beginnen und strahlige Aggregate einer neuen Modifikation sich bilden.

Von dieser Verbindung ist bisher nur der kristallwasserhaltige Zustand bekannt gewesen, den Scacchi[1]) und Arzruni[2]) kristallographisch untersucht haben. Nach meinen Versuchen kommt derselbe aus wässeriger Lösung von etwa 7° C abwärts stabil zur Ausscheidung, oberhalb dieser Grenze bis Zimmertemperatur auch gelegentlich metastabil, während aus angewärmter wässeriger oder schwach salzsaurer Lösung beim Abkühlen bis etwa 7° C die wasserfreie Phase sich abscheidet und bei weiterer Abkühlung der Lösung wieder aufgezehrt wird.

A. Wasserhaltig (1 Molekül H_2O nach Kuhlberg, A., **156**, 75).

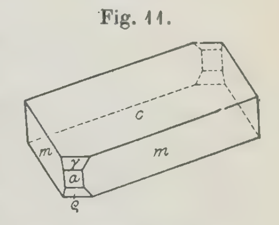
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}9921:1:2{,}2150;\quad \beta = 94°45' \text{ Ries.}$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $a\{100\}$.

Scacchi (l. c.) untersuchte ein von Körner im Laboratorium Cannizaros in Palermo dargestelltes Präparat, bestehend aus kurzen Prismen $m\{110\}$ mit den übrigen angegebenen Formen, welche alle auch an den von Arzruni und von mir erhaltenen, mehr nach c-tafeligen Kristallen, ebenso an den von mir sowohl durch Abkühlung als Verdunstung wässeriger Lösungen bei etwa 7—10° C dargestellten auftraten, siehe Fig. 11.

Fig. 11.



1) A. Scacchi, Atti R. Accad. d. Sc. Fis. e Mat. Napoli 1870, 4, Nr. 15 (Adun. 11. Dic. 1869).

2) Arzruni, unveröffentl. Beobachtungen im min. Inst. d. Univ. Straßburg. (Nach P. Groth, Chemische Kristallographie, IV. Teil, Leipzig 1917, S. 380.)

	Berechnet:	Beobachtet: Arzruni:	Scacchi:	Ries:
$m:a\ = (110):(100) =$	—	63° 5′	63°11′	*63°16′
$m:c\ = (110):(001) =$	—	87 48½	87 50	*87 52
$r:a\ = (101):(100) =$	39°50′	40 12	39 45	39 56
$\varrho:a\ = (\bar{1}01):(\bar{1}00) =$	44 4½	43 21	44 1	44 7
$a:c\ = (100):(001) =$	85 15	85 15	85 12	85 19
$r:m = (101):(110) =$	69 47½	69 55	69 43	69 43
$\varrho:m = (\bar{1}01):(\bar{1}10) =$	71 9	71 21	71 3	71 3
$c:r\ = (001):(101) =$	—	—	—	*45 25

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $a\{100\}$ deutlich.

Optische Achsensebene ist $c\{001\}$, die b-Achse ist 1. Mittellinie; auf den beiden Prismenflächen steht je eine optische Achse fast senkrecht.

B. Wasserfrei.

Spez. Gew. 1,288 bei 15° C.

Rhombisch pyramidal (nach der b-Achse polar gestellt).

$$a:b:c = 0{,}9041:1:0{,}3078.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $s\{201\}$, $x\{121\}$ und $\chi\{1\bar{2}1\}$. Aus sehr schwach salzsäurehaltiger wässeriger Lösung erhielt ich durch Verdunstung über Schwefelsäure bei 20° C nach der c-Achse

Fig. 12.

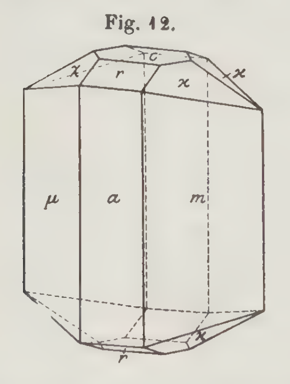
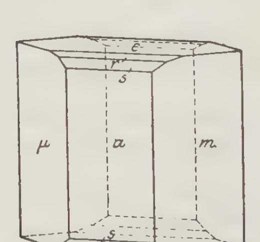


Fig. 13.



lang gestreckte Kristalle mit vorherrschendem $m\{110\}$ und $\mu\{1\bar{1}0\}$, während $a\{100\}$ zurücktrat; $c\{001\}$ und $r\{101\}$ waren im Gleichgewicht ausgebildet. Bisweilen war auch am einen Pol $x\{121\}$, sehr selten auch am andern $\chi\{1\bar{2}1\}$ vorhanden, Fig. 12. Abkühlung wässeriger Lösungen von etwa 20° C auf etwa 10° C lieferte ebenfalls nach der c-Achse lang gestreckte Individuen, die entweder tafelig nach $a\{100\}$ waren oder diese Fläche mit den beiden Prismenflächenpaaren im Gleichgewicht besaßen. $c\{001\}$, $r\{101\}$ und bisweilen $s\{201\}$ bilden die Endflächen, Fig. 13.

	Berechnet:	Beobachtet:	
$a:m = (100):(110) =$	—	*42° 7′	
$c:r = (001):(101) =$	—	*18 48	
$c:s = (001):(201) =$	34°15′	34 28	
$m:r = (110):(101) =$	76 10	76 6	
$m:s = (110):(201) =$	65 19½	65 1	(nur eine Kante)
$c:x = (001):(121) =$	35 8	35 19	(nur zwei Kanten)
$r:x = (101):(121) =$	30 14	30 26	(nur eine Kante)
$x:x = (121):(\bar{1}21) =$	32 20	32 21	
$m:x = (110):(121) =$	57 2	56 50	

Spaltbarkeit vollkommen nach $a\{100\}$.

$c\{001\}$ ist optische Achsenebene; 1. Mittellinie ist die b-Achse; Doppelbrechung negativ.

Das wasserfreie Salz ist dimorph. Aus der Schmelze erstarrt eine labile Modifikation in Form von annähernd rechtwinkligen Platten, die aber rasch in eine strahlige, stabile (wahrscheinlich die gemessene) übergeht.

1,2-(o-)Toluidinbromhydrat = $C_6H_4(CH_3)(NH_2).HBr$.

Spez. Gew. 1,573 bei 16° C.

Rhombisch pyramidal.

$$a:b:c = 0{,}9115:1:0{,}30706.$$

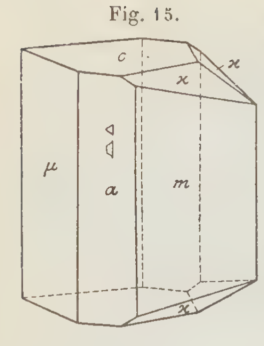
Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $x\{121\}$, $y\{141\}$, $b\{010\}$, $\beta\{0\bar{1}0\}$, $t\{041\}$, $\tau\{0\bar{4}1\}$. Je nach Lösungsmitteln und Temperatur wechselt die Ausbildung der Kristalle stark. Aus Wasser bei freiwilliger Verdunstung oder über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur in der Regel anfänglich nur nach $m\{110\}$ und $\mu\{1\bar{1}0\}$ prismatische oder nach $a\{100\}$ tafelige Kristalle mit $c\{001\}$, bisweilen auch $r\{101\}$, siehe Fig. 13, wie sie auch von Städel[1]) und Bertram[2]) dargestellt und untersucht wurden; völlige Eindunstung liefert bei 10° C nach der c-Achse gestreckte Kristalle, an denen $a\{100\}$, $b\{010\}$, $\beta\{0\bar{1}0\}$ und $c\{001\}$ vorherrschten, m und μ stark zurücktraten und $x\{121\}$ mit winzigen Flächen auftrat. Abkühlung einer schwach HBr-haltigen Lösung ergab prismatische oder nach $a\{100\}$ tafelige Ausbildung mit $c\{001\}$, wozu sich selten noch $t\{041\}$ und $x\{121\}$ gesellten, siehe Fig. 18. Aus Lösung in 96%igem Alkohol bildeten sich bei 10° C durch freiwillige Verdunstung nach m, μ und c würfelförmige Kristalle mit regelmäßig vorhandenem $r\{101\}$, Fig. 14, oder Täfelchen nach $c\{001\}$ der gleichen Kombination. Unter den gleichen

Fig. 14.

1) Städel, Ber. d. d. chem. Ges. 1883, **16**, 28.

2) Bertram, Dissert. d. Univ. Göttingen 1882, 23. Ausz. Zeitschr. f. Krist. 9. 305.

Fig. 15.



oder nur wenig abgeänderten Bedingungen liefert eine solche Lösung manchmal durchweg nur nach der b-Achse polar ausgebildete, nach der c-Achse verkürzte oder länger gestreckte Kriställchen vom Habitus der Fig. 15, wobei hier und da $c\{001\}$ fehlt und dann $x\{121\}$ stärker entwickelt ist. Die Ätzfiguren auf $a\{100\}$ beweisen ebenfalls die Zugehörigkeit zur rhombisch pyramidalen Klasse. μ und m geben regelmäßig verschieden gute Reflexe, wie bei den folgenden Substanzen, die mit diesem Salz übereinstimmend kristallisieren.

	Berechnet:	Beobachtet: Bertram:	Beobachtet: Ries:
$a:m = (100):(110) =$	—	42° 25′	*42° 21′
$c:r = (001):(101) =$	—	18 37	*18 37
$m:r = (110):(101) =$	76° 21′	—	76 22
$c:x = (001):(121) =$	35 0½	—	35 6
$x:x = (121):(\bar{1}21) =$	32 2	—	32 0
$m:x = (110):(121) =$	57 8	—	57 3
$c:t = (001):(011) =$	50 51	—	50 35
$c:y = (001):(111) =$	51 52	—	51 51

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ vollkommen.

Doppelbrechung negativ; Achsenebene $c(001)$, 1. Mittellinie Achse b, $2V = 82° 37'$ Na, Dispersion ziemlich stark, $\varrho > v$; $\beta = 1{,}6669$ Na (Bertram).

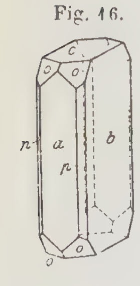
1, 2-(o-) Toluidinjodhydrat = $C_6H_4(CH_3)(NH_2).HJ$.

Spez. Gew. 1,813 bei 16° C.

Rhombisch bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}8957:1:0{,}6175.$

Fig. 16.



Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $p\{120\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$. Aus wässeriger Lösung von 13° C scheiden sich bei freiwilliger Verdunstung oder über Schwefelsäure nach der c-Achse mehr oder minder gestreckte farblose Kristalle vom Habitus der Fig. 16 ab, an denen immer $b\{010\}$ vorherrscht; manchmal ist auch $p\{120\}$ und $c\{001\}$ stärker entwickelt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b:o = (010):(111) =$	—	*63° 3′
$c:o = (001):(111) =$	—	*42 47
$a:o = (100):(111) =$	59° 36′	59 33
$a:p = (100):(120) =$	60 50	60 49
$p:o = (120):(111) =$	50 2	49 59½

Deutliche Spaltbarkeit nach $c\{001\}$, nach $a\{100\}$ unvollkommen. $a\{100\}$ ist Achsenebene, c-Achse 1. Mittellinie, $2E$ klein.

1,2-(o-)Chloranilinchlorhydrat = $C_6H_4Cl(NH_2).HCl$.

Spez. Gew. 1,505 bei 18° C.
Rhombisch pyramidal.

$$a:b:c = 0,8905:1:0,3023.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $s\{201\}$. Aus heißer wässeriger Lösung erhielt ich durch Abkühlung auf Zimmertemperatur nach der c-Achse stark verlängerte prismatische Kristalle mit den Flächen der Fig. 13. Aus 96%igem Alkohol bei 10° C kurzprismatische Kristalle, an denen c und r gewöhnlich gleich stark ausgebildet waren. Die Ätzfiguren auf $a\{100\}$ weisen auf rhombisch pyramidale Symmetrie hin; die Winkel in der Prismenzone schwanken ziemlich stark.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:m = (100):(110) =$	—	*41° 41′
$c:r = (001):(101) =$	—	*18 45
$c:s = (001):(201) =$	34 10½	34 16
$m:r = (110):(101) =$	76 6½	75 53
$m:s = (110):(201) =$	65 12	65 10

Spaltbarkeit vollkommen nach $a\{100\}$.
Optische Achsenebene ist $c\{001\}$; die b-Achse ist 1. Mittellinie.

1,2-(o-)Chloranilinbromhydrat = $C_6H_4Cl(NH_2).HBr$.

Spez. Gew. 1,773 bei 17° C.
Rhombisch pyramidal.

$$a:b:c = 0,9014:1:0,3016.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $r\{101\}$, $y\{141\}$. Sowohl aus Wasser als aus 96%igem Alkohol in sehr kurzprismatischen Kristallen oder höchstens quadratischen Tafeln nach $a\{100\}$ mit den oben angegebenen Formen außer $y\{141\}$, das nur sehr selten und dann in winzigen Flächen auftritt, die nur mittels Schimmerreflex meßbar waren.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:m = (100):(110) =$	—	*42° 2′
$c:r = (001):(101) =$	—	*18 30
$m:r = (110):(101) =$	76° 22′	76 20
$c:y = (001):(141) =$	51 23	52 2

Spaltbarkeit und optische Orientierung wie bei der vorausgehenden Verbindung.

1,2-(o-) Chloranilinjodhydrat = $C_6H_4Cl(NH_2).HJ$.

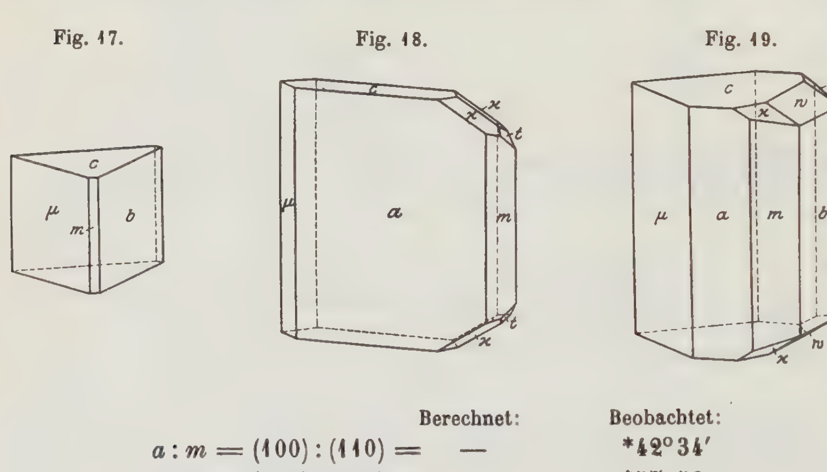
Dimorph:

1. Modifikation: Rhombisch pyramidal (bei gewöhnlicher Temperatur metastabil).

$$a:b:c = 0,9185:1:0,2972.$$

Spez. Gew. 1,943 bei 16½° C.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $x\{121\}$, $b\{010\}$, $q\{021\}$. Wegen ihrer starken Löslichkeit in Alkohol und Wasser ist diese Modifikation nur schwer mit brauchbaren Endflächen zu erhalten. In der Regel scheiden sich aus den Lösungen nach $a\{100\}$ tafelige Kristalle ab, die nur die Flächen $c\{001\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$ und $b\{010\}$, letzteres nur am einen Pol besitzen. Einmal erhielt ich bei 10° C aus Alkohol langprismatische Kristalle mit $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$ und $c\{001\}$; darunter befanden sich auch polar ausgebildete vom Aussehen der Fig. 17; aus wässeriger Lösung erhielt ich bei 18° C nach $a\{100\}$ tafelige mit $x\{121\}$ und $t\{041\}$ am einen Pol, Fig. 18; und polar ausgebildete mit $b\{010\}$, $x\{121\}$ und $w\{021\}$, Fig. 19.



	Berechnet:	Beobachtet:
$a:m = (100):(110) =$	—	*42° 34′
$m:x = (110):(121) =$	—	*57 58
$c:x = (001):(121) =$	34° 5½′	34 1
$x:x = (121):(\bar{1}21) =$	31 6	30 50
$c:w = (001):(021) =$	30 44	30 21
*$c:t = (001):(041) =$	49 17	49 32

Spaltbarkeit vollkommen nach $a\{100\}$.

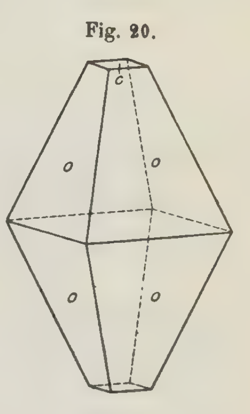
Die farblosen und durchsichtigen Kristalle dieser Modifikation wandeln sich nach 1—2 Tagen bei Zimmertemperatur in eine 2. Modifikation um, wobei sie undurchsichtig werden und ein porzellanartiges Aussehen gewinnen.

2. Modifikation: Rhombisch bipyramidal. Von gewöhnlicher Temperatur aufwärts bis zur beginnenden Sublimation stabil.

$$a : b : c = 0,9059 : 1 : 1,8786.$$

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $c\{001\}$. Sie scheidet sich aus warmer alkoholischer Lösung in sehr großen, wasserklaren Bipyramiden ab, die bisweilen noch $c\{001\}$ klein ausgebildet haben, Fig. 20.

Fig. 20.



	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (001) : (111) =$	—	*70° 20′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*78 26
$o : o = (111) : (\bar{1}11) =$	88° 30′	88 29

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $c\{001\}$.

Auslöschung auf $c\{001\}$ parallel der a- und b-Achse; ein Achsenbild ist durch c im Tageslicht nicht sichtbar.

1, 2-(o-) Bromanilinchlorhydrat = $C_6H_4Br(NH_2).HCl$.

A. Wasserhaltig (1 H_2O).

Bei Abkühlung wässeriger oder alkoholischer Lösungen scheidet sich fast regelmäßig das wasserhaltige Salz ab, ebenso bei Verdunstung.

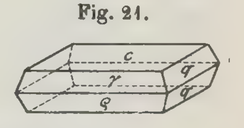
Spez. Gew. 1,735 bei 18° C.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,9679 : 1 : 2,6842; \quad \beta = 90° 19\tfrac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$. In der Regel nach $c\{001\}$ tafelige, und nach der b-Achse wenig oder gar nicht verlängerte Kristalle mit den angegebenen Flächen und vom Aussehen der Fig. 21.

Fig. 21.



	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (001) : (101) =$	—	*66° 32′
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01) =$	—	*66 45
$c : q = (001) : (011) =$	—	*69 34
$r : q = (101) : (011) =$	82° 0½′	81 58
$\varrho : q = (\bar{1}01) : (011) =$	82 5	82 5

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$, $r\{101\}$ und $\varrho\{\bar{1}01\}$.

Ebene der optischen Achsen parallel der Symmetrieebene $\{010\}$; auf $r\{101\}$ und $\varrho\{\bar{1}01\}$ steht je eine optische Achse fast genau senkrecht.

B. Wasserfrei.

Rhombisch pyramidal.

$$a : b : c = 0,88785 : 1 : 0,3064.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$. Die Kriställchen, aus alkoholischer Lösung durch Abkühlung erhalten, waren kurzprismatisch mit allen angegebenen Formen und wasserklar durchsichtig.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:m = (100):(110) =$	—	*41° 36′
$c:r = (001):(101) =$	—	*19 02
$m:r = (110):(101) =$	75° 53′	75 56

Spaltbarkeit vollkommen nach $a\{100\}$.

1,2-(o-)Bromanilinbromhydrat = $C_6H_4Br(NH_2).HBr$.

Spez. Gew. 2,104 bei 16½° C.

Rhombisch pyramidal.

$$a:b:c = 0{,}8899:1:0{,}3035.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $u\{401\}$, $t\{041\}$, $\tau\{0\bar{4}1\}$, $\mathfrak{z}\{061\}$, $v\{031\}$, $\varkappa\{0\bar{3}2\}$, $y\{141\}$, $\nu\{221\}$. Aus einer Lösung in 96%igem Alkohol bilden sich in der Regel nur quadratische Tafeln nach $a\{100\}$ mit $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$ und bisweilen $r\{101\}$. Verdunstung wässeriger Lösungen bei 15° C gibt ebenfalls solche Tafeln, hier und da mit $t\{041\}$ und $\tau\{0\bar{4}1\}$, zu welchen selten noch $y\{141\}$ tritt, Fig. 22.

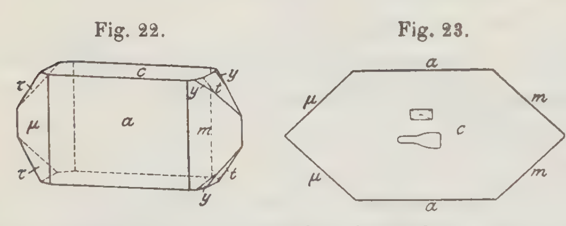


Fig. 22. Fig. 23.

An Kristallen, die durch Abkühlung mäßig-warmer Lösungen in Wasser erhalten wurden, beobachtete ich einmal $u\{401\}$, $\varkappa\{0\bar{3}2\}$, $v\{031\}$, $\mathfrak{z}\{061\}$. An einem andern Individuum von gleicher Entstehung war neben a, m, μ und c noch $\nu\{221\}$ ausgebildet. Die Ätzfiguren auf $a\{100\}$ wie in Fig. 15; auf $c\{001\}$ ebenfalls anfänglich nur symmetrisch nach $a\{100\}$; bei stärkerer Anätzung symmetrisch nach $a\{100\}$ und $b\{010\}$, Fig. 23.

	Berechnet:	Beobachtet:	
$a:m = (100):(110) =$	—	*41° 40′	
$c:r = (001):(101) =$	—	*18 50	
$m:r = (110):(101) =$	76° 3′	76 1	
$c:y = (001):(141) =$	51 35	51 34	
$a:y = (100):(141) =$	77 46	77 39	
$m:y = (110):(141) =$	48 43	48 31	
$c:t = (001):(041) =$	50 31½	50 29	
$c:u = (001):(401) =$	53 45½	54 11	
$c:\varkappa = (001):(0\bar{3}2) =$	24 28½	24 19	
$c:\mathfrak{z} = (001):(061) =$	61 14	62 19	(nur m. Schimmerreflex meßbar)
$c:v = (001):(031) =$	42 19	41 9	» » » »
$c:\nu = (001):(221) =$	42 24	42 25	
$a:\nu = (100):(221) =$	59 45	59 44	

Spaltbarkeit vollkommen nach $a\{100\}$.

1,2-(o-)Bromanilinjodhydrat = $C_6H_4Br(NH_2).HJ$.

Spez. Gew. 2,233 bei 16½° C.

Rhombisch pyramidal.

$$a:b:c = 0{,}9057:1:0{,}30095.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $b\{010\}$, $\beta\{0\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $t\{041\}$, $x\{121\}$, $n\{0.12.1\}$. Aus alkoholischer Lösung bildeten sich bei 15° C Täfelchen nach $a\{100\}$, meist nur mit $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$ und bisweilen $b\{010\}$ oder $\beta\{0\bar{1}0\}$. Die übrigen Flächen traten nur selten und schwach ausgebildet auf.

		Berechnet:	Beobachtet:
$a:m$	$= (100):(110)$	$=$ —	*42° 10′
$c:t$	$= (001):(041)$	$=$ —	*50 17
$m:t$	$= (110):(041)$	$= 58° 55\frac{1}{2}'$	59 6
$c:x$	$= (001):(121)$	$= 34\ 30\frac{1}{2}$	34 9
$c:n$	$= (001):(0.12.1)$	$= 74\ 31$	74 15

Spaltbarkeit vollkommen nach $a\{100\}$.

1,2-(o-)Jodanilinchlorhydrat = $C_6H_4J(NH_2).HCl + H_2O$.

Schmelzpunkt 153—154° C.

Spez. Gew. 2,044 bei 17° C.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}1460:1:2{,}6329;\quad \beta = 90° 58'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$. Verdunstung alkoholischer Lösungen ergibt kleine Kristalle mit den angegebenen Formen, an denen $c\{001\}$ gegenüber den andern Flächen etwas zurücktritt. Sie sind etwas mehr nach der b-Achse verkürzt, als wie sie Fig. 21 zeigt.

		Berechnet:	Beobachtet:
$c:r$	$= (001):(101)$	$=$ —	*65° 40′
$c:\varrho$	$= (001):(\bar{1}01)$	$=$ —	*67 21
$c:q$	$= (001):(011)$	$=$ —	*69 12
$r:q$	$= (101):(011)$	$= 81° 35'$	81 35
$\varrho:q$	$= (\bar{1}01):(011)$	$= 82\ 8\frac{1}{2}$	82 11

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$, $r\{101\}$ und $\varrho\{\bar{1}01\}$.

Optische Achsenebene ist die Symmetrieebene; auf r und q steht je eine optische Achse angenähert senkrecht.

Beim Vermischen der Komponenten scheidet sich das Salz anfänglich in etwas länglich gestreckten Kriställchen aus, vielleicht als wasserfreie rhombisch pyramidale Modifikation, welche aber bald in wohlausgebildete Kristalle des beschriebenen Hydrates übergehen. Wird dieses Hydrat etwa 5′ lang auf etwa 68—69° erwärmt, so bilden sich aus ihm scharf begrenzte Kriställchen des wasserfreien rhombisch pyramidalen Zustandes, den ich aber

mangels einer Kristallisiervorrichtung zum Abkühlen von Lösungen noch nicht darstellen konnte.

1,2-(*o*-) Jodanilinbromhydrat = $C_6H_4J(NH_2).HBr$.

A. Wasserhaltig.

Spez. Gew. 2,221 bei 16½° C.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1,1458:1:2,5984; \quad \beta = 92°24\frac{1}{2}'$.

Darstellung, Habitus und beobachtete Formen wie beim entsprechenden Jodanilinchlorhydrat, Fig. 21.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:r = (001):(101) =$	—	*64° 12′
$c:\varrho = (001):(\bar{1}01) =$	—	*68 14
$c:q = (001):(011) =$	—	*68 56
$r:q = (101):(011) =$	81° 0′	80 58
$\varrho:q = (\bar{1}01):(011) =$	82 20	82 28

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$.

Optische Achsenebene ist die Symmetrieebene; auf r und q steht je eine optische Achse angenähert senkrecht.

B. Wasserfrei.

Spez. Gew. 2,323 bei 16½ C.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 2,0985:1:0,9969; \quad \beta = 107°17'$.

Ich erhielt sie durch Abkühlung warmer wässeriger Lösungen von mittlerer Temperatur.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	*75° 34′
$\omega:\omega = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*88 50
$o:\omega = (111):(\bar{1}11) =$	—	*37 19
$o:\omega = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	93° 34′	93 46

Spaltbarkeit wegen Kleinheit der Kriställchen nicht feststellbar.

Beim Erhitzen geht das Hydrat in eine wasserfreie Modifikation über (bei 72° C); doch konnte ich nicht entscheiden, ob die neue Modifikation identisch ist mit der im vorausgehenden beschriebenen monoklinen oder mit der rhombisch pyramidalen der übrigen Salze. Beim weiteren Erhitzen auf 152° C Schmelzen unter teilweiser Zersetzung.

1,2-(*o*-) Jodanilinjodhydrat = $C_6H_4J(NH_2).HJ + H_2O$.

Spez. Gew. 2,343 bei 16½° C.

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1,1445:1:2,6153; \quad \beta = 93°46'$.

Aus alkoholischer Lösung durch Abkühlung in der gleichen Ausbildung wie Fig. 21.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:r = (001):(101) =$	—	*63° 14′
$c:\varrho = (001):(\bar{1}01) =$	—	*69 34
$c:q = (001):(011) =$	—	*69 2
$r:q = (101):(011) =$	80° 43½′	80 40
$\varrho:q = (\bar{1}01):(011) =$	82 49½	82 54

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$, $r\{101\}$ und $\varrho\{\bar{1}01\}$ vollkommen.

Auf $r\{101\}$ und $\varrho\{\bar{1}01\}$ steht je eine optische Achse annähernd senkrecht.

XVIII. Über die Långbansgruben als Mineralvorkommen.

Eine vorläufige Orientierung.

Von

Gust. Flink in Stockholm.

(Mit 3 Textfiguren.)

Einleitung.

In den letzten 50 Jahren dürfte wohl kaum einem Mineralvorkommen mehr Aufmerksamkeit geschenkt worden sein als den schwedischen Manganerzvorkommen, und zwar sowohl wegen der Mannigfaltigkeit als auch wegen der eigenartigen Beschaffenheit der daselbst gefundenen Mineralien. Die wichtigsten unter diesen Fundorten liegen unweit der kleinen Stadt Filipstad, etwa 45 Kilometer nördlich von der nordöstlichen Ecke des Sees Vänern; es sind 4 an der Zahl: Långban, Nordmarken, Jakobsberg und Harstigen (Pajsberg). Die beiden erstgenannten sind seit vielleicht mehr als 400 Jahren auf Eisenerz bearbeitet worden. Das Manganerz, das speziell bei Långban früh angetroffen wurde, galt als lästige Verunreinigung. In den etwa 15 Kilometer nördlich von Filipstad gelegenen Nordmarksgruben ist das Manganerz durchweg von geringer Bedeutung und auf die beiden Vorkommnisse Mossgruvan und Kitteln beschränkt, wo es bald abgebaut wurde. Aber bei Nordmarken war das Eisenerz von interessanten Mineralien begleitet, beispielsweise von Pyroxen verschiedener Typen, Kalkspat, Scheelit und insbesondere Pyrosmalith, der lange Zeit von keinem andern Vorkommen[1]) bekannt war. Ganz anderer Art waren die Begleitmineralien des Manganerzes in den beiden Abbaustrecken von Mossgruvan und Kitteln, von wo Pyrochroit, Periklas, Manganosit und die neuen Mineralien Allaktit, Synadelphit, Diadelphit, Retzian u. a. m. zu nennen sind. Nachdem der Vorrat an Manganerz (Hausmannit) erschöpft war, hat man von Nordmarken nichts mehr von bemer-

---

1) Später auch bei Dannemora gefunden.

kenswerteren Mineralfunden gehört. — Die Mangangrube von Jakobsberg liegt den Nordmarksgruben so nahe, daß sie fast als zu denselben gehörig angesehen werden kann. Sie ist in bezug auf Erzgehalt von geringer Bedeutung und nur bei besonderer Nachfrage nach Manganerz abgebaut worden. Die hier gefundenen Mineralien sind recht eigenartig, aber weder zahlreich noch ansehnlich. Das nach dem Fundort benannte Mineral Jakobsit dürfte zweifelhaft sein, wenigstens ist es dem Verfasser dieser Übersicht niemals gelungen, Klarheit über dasselbe zu erlangen. Ebenso muß das Mineral Adelit von diesem Fundort kritisch beurteilt werden. Freilich liegt ein Analysenresultat von keinem Geringeren als R. Mauzelius vor, und hiergegen braucht keine Einwendung erhoben zu werden — aber die kristallographischen Daten, die im Zusammenhang damit mitgeteilt werden, betreffen ein ganz anderes Mineral, nämlich eine Pyroxenart, die durch einen unverzeihlichen Irrtum mit dem Adelit verwechselt worden ist. Dagegen wurde bei Jakobsberg Inesit von höchster Qualität gefunden und im Zusammenhang damit Kentrolith, in Form von kleinen, glänzenden, bipyramidalen Kristallen; weiter stammen von hier: Trimerit von einzigartiger Ausbildung, aber äußerst selten, da nur eine Stufe davon vorhanden sein dürfte, Mauzeliit, gleichfalls sehr selten, Barysilit in drei verschiedenen Typen, Celsian, ein gut kristallisierter Bariumfeldspat und die im Bergkalk allgemein verbreiteten Manganophyllit, Granat, Pyroxen u. a. m. Unmittelbar neben der Jakobsbergsgrube befindet sich ein kleinerer Schurf, worin Manganepidot, Spinell, gelber Titanit usw. reichlich gefunden wurden.

An der nördlichsten Bucht des Sees Yngen, etwa 12 Kilometer nordöstlich von Filipstad, liegt der Pajsberg, an dessen Abhang gegen den See die alte Pajsbergsgrube gelegen ist. Hier fand bereits in den Jahren 1870 bis 1880 ein beträchtlicher Abbau von »Braunstein« statt, der, wie L. J. Igelström nachgewiesen hat, Hausmannit, nicht »Pyrolusit« war. Er entdeckte daselbst auch gediegen Blei, Pyrochroit und Chondroarsenit (Sarkinit). Weiter hinauf am Pajsberge, in einem kleinen Abstand vom See, liegt die als Mineralvorkommen weit wichtigere Harstigsgrube. Hier ist sowohl Eisen- als Manganerz abgebaut worden, aber der Vorrat ist gering gewesen und dürfte bereits seit 30 Jahren als erschöpft anzusehen sein. Während der Abbauperioden der 1880er Jahre wurden eine Menge wichtiger Mineralfunde gemacht. Am bekanntesten unter den in dieser Grube gefundenen Mineralien dürfte kristallisierter Rhodonit (Pajsbergit) sein. Von den anderen, selteneren, seien ferner genannt: Tephroit, die besten von diesem Mineral bekannten Kristalle, Friedelit, gleichfalls in Form erstklassiger Kristalle, Barysilit, Inesit, Ganophyllit, Harstigit, Trimerit, Manganvesuvian usw. Das sind sämtlich Silikate, aber für den Fundort charakteristisch dürften das Hydroarseniat Brandtit und der hübsche, fleischrote Sarkinit sein. Besonders bemerkenswert sind Ekdemit (Heliophyllit), Ochrolith und Moni-

molit. Die Harstigsgrube ist auch der erste Fundort für Kristalle von gediegen Blei.

Die Aufzählung dieser wichtigsten Mineralien, die bei den drei Vorkommen Nordmarken, Jakobsberg und Harstigen gefunden worden sind, ist nur erfolgt, um anzudeuten, daß diese Fundorte seinerzeit recht vielversprechend waren, so daß man auch für die Zukunft wertvolle Funde daselbst erwarten konnte. Solche Hoffnungen haben sich jedoch nicht verwirklicht, vielmehr haben diese Vorkommen dermaßen an Bedeutung abgenommen, daß sie z. Z. ganz außer Betracht gelassen werden können. Dafür steht unter den Mineralvorkommen, die jetzt oder vielleicht überhaupt jemals bekannt gewesen sind, das vierte unserer Manganerzvorkommen, Långban, unbedingt obenan. Die Anzahl aufgezeichneter Mineralien von diesem Vorkommen beträgt z. Z. etwa 279 und ist in raschem Steigen begriffen. Von diesen ist seither kaum mehr als ein Viertel notdürftig untersucht worden; von den übrigen weiß man einstweilen kaum mehr, als daß sie vorhanden sind. Ein solches Vorkommen hat Anspruch auf Beachtung und verdient im höchsten Grade eine allseitige und erschöpfende Beschreibung — eine durchaus würdige Monographie. Sie wird auch zweifellos schon durch die Macht der Verhältnisse erfolgen. Jedoch die planmäßigen, detaillierten Untersuchungen, worauf sie fußen muß, können noch kaum als angefangen bezeichnet werden, und die Durchführung derselben wird besser nicht übereilt werden, trotz der wissenschaftlichen Errungenschaften, die dabei in Aussicht stehen. Mittlerweile dürfte die folgende Zusammenstellung dessen, was bisher betreffend Långban als Mineralvorkommen bekannt ist, dazu dienen, die Aufmerksamkeit des weiteren auf den Fundort zu lenken.

Einiges über Lage, Alter, Geologie, Topographie usw. der Långbansgruben.

Die Långbansgruben sind unter dem Gebiet gelegen, auf welchem der Ort Långbanshyttan entstanden ist[1]). Dieser Ort, etwa 20 Kilometer nördlich von Filipstad, liegt auf der Landzunge (siehe Kartenskizze, Fig. 1) zwischen den beiden Seen Långban und Hyttsjön, welche Landzunge an ihrem schmalsten Teil nur 300 Meter breit ist, während das Grubengebiet selbst eine Breite von etwa 800 Meter hat. Der Hyttsjön liegt $13\frac{1}{2}$ Meter höher als der Långban, und der hierdurch gebildete Wasserfall des Ausflusses liefert die Kraft sowohl für den Grubenbetrieb als für die Blasemaschinen.

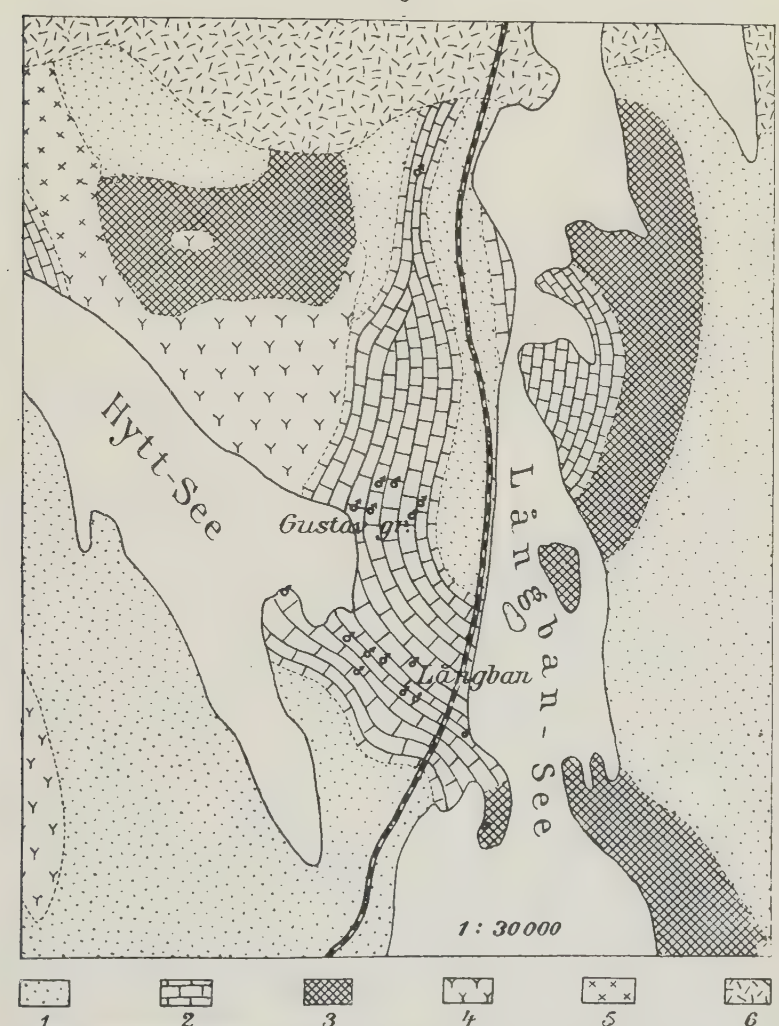
Es wird behauptet, daß bereits im 14. Jahrhundert Grubenbetrieb bei Långban stattgefunden habe, doch ist darüber keine offizielle Urkunde bekannt. Die erste stammt aus dem Jahre 1711. Es waren damals, heißt

---

1) Der Name dürfte um das Jahr 1550 entstanden sein, in dem hier eine Schmelzhütte zur Herstellung von Luppeneisen angelegt wurde.

es darin, 200 Jahre seit dem Beginn der Tätigkeit verflossen, aber die Grube hatte unmittelbar vor diesem Jahr längere Zeit brachgelegen. Seit dem Frühjahr des genannten Jahres ist dagegen der Betrieb ununterbrochen im Gang gewesen.

Fig. 1.



Geologische Kartenskizze der nächsten Umgebung von Långban von Dr. N. H. Magnusson.

Bezeichnungen: 1. Leptit. 2. Dolomit. 3. Ältere Grünsteine, Diabase. 4. Hyttsee-Granit. 5. Hyttsee-Diorit. 6. Filipstadsgranit.

Eine detaillierte Untersuchung der Geologie der Långbangegend ist z. Z. im Werke, aber irgendwelche Resultate derselben sind noch nicht

veröffentlicht. Die wenigen Angaben geologischer Art, die hier in aller Anspruchslosigkeit mitgeteilt werden sollen, basieren hauptsächlich auf einem gelegentlichen Aufsatz über den Gegenstand von Hj. Sjögren, der sich seinerseits wiederum der Übersichtskarte von E. A. Törnebohm und der vielseitigen Beobachtungen des früheren Disp. H. V. Tiberg innerhalb der Gruben selbst bedient hat. Die aktuellsten Informationen, vorwiegend grubentechnischer Art, sind bereitwillig von dem Chef-Ingenieur J. G. H. Weslien erteilt worden, der im übrigen meine Arbeit in jeder Weise zu fördern gesucht hat, und ich möchte hier für dieses schätzbare Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Die Erze der Långbansgruben sind zunächst umgeben von Dolomit[1], der am Tage ein Feld mit einer Längenausdehnung von Norden nach Süden von 3 km und einer größten Breite von 900 m bildet. Dieses Feld wird vorwiegend von hellem Leptit, auf eine kleinere Strecke von dunklerem Leptit und weiter von zwei verschiedenen Granittypen begrenzt. In der Gegend kommt auch Diorit in beträchtlicher Ausbreitung vor, bildet aber am Tage keinen nennenswerten Kontakt mit dem Dolomit. Von noch geringerer Bedeutung in der Zusammensetzung des Felsengrundes ist der ebenfalls vorhandene Diabas.

Der Dolomit bei Långban scheint eine völlig normale Zusammensetzung zu haben, also eine gleiche Anzahl Moleküle der beiden Carbonate zu enthalten. Reiner Kalkstein kommt nicht vor, ebensowenig wie eine Mischung von solchem mit Dolomit. Aber der Dolomit ist im großen ganzen nicht rein, sondern untermischt mit Calcium- und Magnesiumsilikaten, die zumeist schichtenweise angeordnet sind, wodurch eine gewisse Schieferung entsteht. Die Mächtigkeit der abwechselnden Silikat- und Dolomitschichten wird auf 2—3 mm geschätzt. Die Schieferung ist am leichtesten zu beobachten an der verwitterten Oberfläche, da die Atmosphäre auf den reinen Dolomit kräftiger einwirkt als auf den mit Silikat untermischten, der daher an der verwitterten Oberfläche kleine Kämme bildet. Die einzelnen Schichten scheinen sich jedoch nicht auf einen längeren Verlauf auszudehnen, sie laufen keilförmig aus, fließen zusammen, verschiedene Systeme kreuzen sich usw. Häufig sind die Silikate serpentinisiert, wodurch grünliche Streifen oder Flecke entstehen. Frei von unveränderten wie von serpentinisierten Silikateinlagerungen ist nur derjenige Dolomit, der die Erze zunächst, hauptsächlich im Liegenden umgibt.

Das Erzfeld, in welchem die Langbansgruben angelegt sind, hat eine Länge in OSO—WNW-licher Richtung von ca. 900 m. Die einzelnen Erz-

1) Siehe Kartenskizze, Fig. 1. Diese Karte sowie auch die Grubenpläne, Fig. 2 und 3, verdanke ich Dr. N. H. Magnusson, welcher mit der geologischen Untersuchung der Gegend beschäftigt ist.

konzentrationen haben hier eine sehr wechselnde Größe und Form; von unbedeutenden Nieren, die oben zutage treten, schwellen sie oft nach der Tiefe hinunter zu Massen von 100 m Länge und 40 m Breite an. Das Streichen derselben ist ungefähr Ost—West, demnach etwas schräg im Verhältnis zur Hauptrichtung des ganzen Feldes. Das Feldeinfallen ist auch westlich, ca. 45°, während dagegen das seitliche Einfallen von 0° bis nahezu 90° variiert, bald gegen Norden, bald wieder gegen Süden. Die voneinander gesonderten Erze innerhalb des bis jetzt abgebauten Feldes sind von OSO gerechnet: das Bottengatserz, das Krubba-Gubbkullserz, die Collegigrube, die Storgrube mit der Luckagrube, das Norrbottenerz, das Japanerz, das Hindenburgerz und das Irlanderz. Außer den beiden letztgenannten, von deren Mächtigkeit nach aufwärts man noch keine vollständige Kenntnis hat, treten alle diese Erze zutage. Jede größere Erzmasse innerhalb des Gebietes besteht sowohl aus Eisen- als auch aus Manganerz in ungefähr gleicher Menge. Die Stor- und die Luckagrube sind durchweg arm an Manganerz gewesen, womit sicherlich der Umstand zusammenhängt, daß hier keine ungewöhnlicheren Mineralien angetroffen worden sind. In diesem Zusammenhang kann darauf aufmerksam gemacht werden, daß in den etwa 600 m weiter nach Norden gelegenen Gustavsgruben, welche fast ausschließlich Eisenerz führen, auch keine bemerkenswerten Mineralien angetroffen wurden. Das Bottengatserz ist seither nur an einigen alten zutage tretenden Grubenlöchern untersucht worden, weshalb die Kenntnis desselben unvollständig ist. Doch scheint das hier abgebaute Erz reich an Kupfer gewesen zu sein. Im Dolomit tritt, besonders auf tieferen Niveaus, recht viel Bleiglanz und Zinkblende auf, wenngleich niemals in abbauwürdiger Menge. Im Zusammenhang mit den Erzen, besonders im Hangenden derselben, treten zuweilen Kiesmineralien auf wie Kupferkies, Kupferglanz, Bornit (?) und Schwefelkies.

Die Hauptmasse des bei Långban gewonnenen Eisenerzes bildet ein feinschieferiger Eisenglanz, der oftmals, besonders in den größeren Partien, quarzführend, im übrigen aber ganz rein ist. Nur etwa $\frac{1}{4}$ des Eisenerzertrages besteht aus Magnetit, der in der Regel eine äußere Hülle um die aus Eisenglanz bestehende Hauptmasse bildet. Auch das Manganerz ist von zweierlei Art, Braunit und Hausmannit, von welchen letzterer quantitativ vorherrscht. Der Braunit ist meistens dicht und kompakt und bildet das Zentrum in den Ablagerungen, während der Hausmannit in Form isolierter, mehr oder weniger dicht in den angrenzenden Dolomit eingestreuter Körner oder Kristalle auftritt. Zuweilen bestehen kleinere Manganerzvorkommen ausschließlich aus Hausmannit, während der Braunit niemals allein gefunden worden ist. Hauptsächlich kommen die Manganerze in den tieferen Niveaus vor, und solange man sich beim Abbau näher der Oberfläche hielt, gewahrte man kaum etwas von denselben. Erst in den 1870er Jahren erhielten sie ökonomische Bedeutung und wurden speziell Gegenstand für den Abbau.

Nur in Ausnahmefällen liegen Eisen- und Manganerz unmittelbar nebeneinander, vielmehr werden sie nahezu beständig von dünneren, mehr oder weniger umgewandelten Dolomit- oder Skarnpartien getrennt. Oftmals kommt es jedoch vor, daß Ausläufer von dem einen Erz in das andere hineinragen. Gerade in diesen Grenzgebieten zwischen den beiden Erzen, in darin befindlichen Hohlräumen und Spalten treten die für Långban charakteristischen Mineralien auf. Sie kommen auch in Spalten im Erz selbst vor, aber diese gehen dann stets von solchen Grenzfüllungen zwischen den beiden Erzen aus. Die gewöhnlichen Skarnmineralien dagegen, wie Hornblende, Pyroxen, Granat u. a. m., kommen fast überall an den Außenrändern des Eisenerzes vor — ebenso bilden auch Richterit, Schefferit, Rhodonit, Manganophyllit, Berzeliit u. dgl. in den Außenteilen des Manganerzes gewöhnlich die Grenze desselben gegen den Dolomit im Liegenden. In der Regel sind demnach die größeren Erzstöcke ihrem Innern nach frei von fremden Mineralien. Als Ausnahme von dieser Regel wird jedoch angeführt, daß im reinen Braunit des Norrbottenerzes, Fig. 3, im Jahre 1897 ein Block von kompaktem Melanotekit, vom Gewicht einer Tonne, angetroffen wurde. Später hat man in dem Eisenerzstock desselben Vorkommens dichten Kupferglanz in einem Block von nahezu demselben Gewicht gefunden. Dieser Block war ganz umschlossen von Magnetit, in welchem nicht einmal Spuren von Kupfer nachgewiesen werden konnten. Eine andere Ausnahme von der Regel, daß die beiden Erze nicht in Berührung miteinander auftreten, bietet der Fund von zwei großen Eisenglanzpartien, ganz eingebettet in den Braunitstock der »Bergsråds sänkning«, Fig. 2. Die eine derselben grenzte unmittelbar an eine größere Dolomitpartie, die gleichfalls vom Braunit umgeben war.

Verzeichnis der Mineralien von Långban, die als (mehr oder weniger) bekannt angesehen werden.

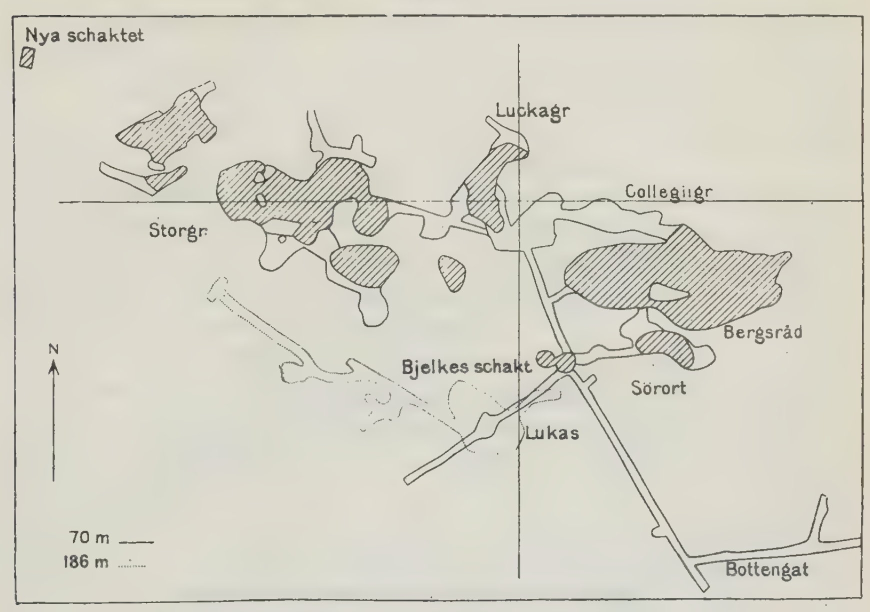
Wie schon früher erwähnt wurde, ist von den bisher gefundenen Långbansmineralien kaum $\frac{1}{4}$ so weit untersucht und bekannt, daß ihnen eigene Namen und ein Platz im System gegeben werden konnte. Diese sollen hier, jedes für sich in systematischer Ordnung mit näherer Angabe über Fundort und Assoziation mit anderen Mineralien angegeben werden. Leider kam bei älteren Beschreibungen von solchen Mineralien keine nähere Angabe vor als »Långbanshyttan«, aber die spezifischen Långbansmineralien, die vor 1890 gefunden sind, stammen größtenteils aus der Collegigrube.

Die eigenartige Beschaffenheit der Långbansmineralien wird hauptsächlich dadurch bedingt, daß gewisse Elemente in der Zusammensetzung derselben vorherrschend sind. Solche Elemente sind: Mangan, Arsen (Antimon), Blei und Barium. Weiter ist bemerkenswert, daß besonders das Mangan und das Arsen sich oftmals im niedrigsten Oxydationsstadium befinden, darauf hindeutend, daß bei der Mineralbildung reduzierende oder oxydationshindernde

Verhältnisse obgewaltet haben, was auch hierdurch angedeutet wird, daß das Blei sich in so großem Umfang in metallischem Zustand befindet.

1. Wismut findet sich als erbsengroße Körner mit der charakteristischen Spaltbarkeit und Farbe des Metalles in einer sehr heterogenen Skarnbildung, die hauptsächlich aus Schefferit und Eisenglanz zu bestehen scheint. Schefferit ist nahezu vollständig serpentinisiert oder in eine kolloidale Substanz umgewandelt, die zum Teil warzenförmige Oberflächenstruktur hat. Hier kommen ferner vor: Blei, Kupfer, eine Kiesart, Schwerspat, Granat, Ekdemit, »Kupfergrün« usw. Im Abbau »Rämen«[1]) gefunden.

Fig. 2.



Långbansgruben. Südöstlicher Teil. 1 : 2500.

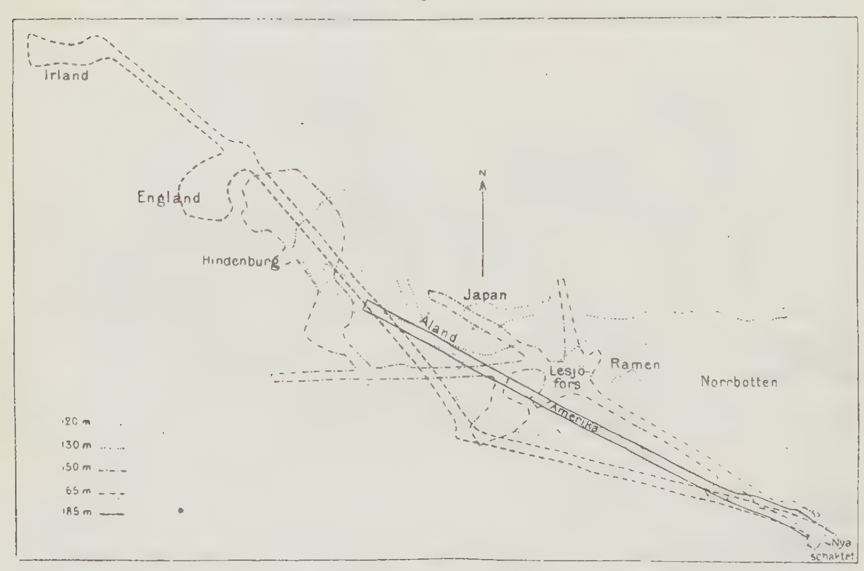
2. Blei. Von diesem als Mineral sonst äußerst seltenen Element ist in neuerer Zeit bei Långban ein außerordentlich reiches Material gesammelt worden, das im höchsten Grade eine allseitige Untersuchung verdient. Es kommt in Gemeinschaft mit einer Menge sowohl bekannter als unbekannter Mineralien vor und zeigt eine wunderbare Abwechslung von Formen. Der reichste Fundort ist die Grube »Japan« gewesen, wo es begleitet war von: Pyrochroit, Bäckströmit, Allaktit, Schwerspat usw. Ferner ist es im Abbau »Lukas« zusammen mit Nasonit, Margarosanit und Kalkspat gefunden worden, in »Hindenburg« begleitet von Trigonit und mehreren noch nicht untersuchten

1) Für die verschiedenen Abbauörter siehe Fig. 2 und 3.

Mineralien, in »Rämen« als Platten, welche Spalten in hausmannituntermischtem Dolomit ausfüllen.

3. Kupfer kommt verhältnismäßig selten vor, ist aber doch in recht ansehnlichen Stücken angetroffen worden, teils in Form gut ausgebildeter Kristalle in Drusenräumen, zusammen mit Pyrochroit, Schwerspat und Kalkspat, teils als blech- oder fadenförmige Bildungen, die Spalten und Vertiefungen im Schwerspat ausfüllen, oft in Gemeinschaft mit Blei. Auch scheinen diese beiden Metalle natürliche Legierungen in Form von recht ansehnlichen Klumpen zu bilden, zuweilen mit Andeutung von Kristallisation.

Fig. 3.



Långbansgruben. Nordwestlicher Teil. 1 : 2250.

Die Farbe ist dann bronzegelb, bedeutend heller als die gewöhnliche Farbe des Kupfers. Die wichtigste Fundstelle ist »Japan«.

4. Silber ist sehr selten, aber in zwei verschiedenen Formen beobachtet: teils fadenförmig, zusammen mit einem cerussitähnlichen Mineral in einer Vertiefung im Kupferglanz von »Norrbotten«, teils als kleine Kügelchen oder rundliche Kristalle neben Blei mit grobspätigem, rosenrotem Calcit von »Japan«.

5. Molybdänglanz ist beobachtet als äußerst kleine, zerknitterte Schüppchen zusammen mit Bleiglanz von »Hindenburg«.

6. Zinkblende kommt als primäres Erz im Dolomit auf tieferen Niveaus vor (S. 361). Als jüngere Bildung ist dieses Sulfid in Begleitung von Schwefelkieskristallen in Spalten des Eisenglanzes aus der Luckagrube beobachtet

worden, bohnengroße Knollen bildend. Farbe hellgelb, mit glänzenden Spaltflächen. Auch im Abbau »Amerika«.

7. Schwefelkies wird gleichfalls als primäre Bildung im Hangenden der Erze neben anderen Kiesarten und als spätere Bildung in gut ausgebildeten, pentagondodekaedrischen Kristallen gefunden. Er bildet reiche Drusen an den Spaltwänden im Eisenglanz, und zwar zusammen mit dem vorhergehenden in der Luckagrube. Außerdem fand er sich auch als kleine, kubische Kristalle, aufgereiht an den Rändern von Kalkspatkristallen im Abbau »Lukas«.

8. Bleiglanz dürfte als primäres, sulfidisches Erz in Dolomit das gewöhnlichste sein, tritt aber doch nur in zerstreuten kleineren Häufchen auf. Im Hangenden »Hindenburgs« kam Bleiglanz mit anderen Kiesarten zusammen vor, augenscheinlich relativ späten Ursprungs. Das Mineral ist hier von einer aschgrauen, nahezu erdartigen Skarnbildung begleitet, die jedoch ersichtlich der Hauptsache nach aus Pyroxen besteht. In dieser Hauptmasse bemerkt man kleinste Individuen von gelblichem Granat.

9. Kupferglanz. Was das Vorkommen dieses Minerals anbelangt, sei auf S. 361 verwiesen. Dasselbe ist im übrigen an verschiedenen anderen Stellen in den Gruben angetroffen worden und ist augenscheinlich häufig der Korrosion ausgesetzt gewesen, wodurch Löcher entstanden sind, in denen sich später andere Mineralien gebildet haben.

10. Bornit. Was als dieses Mineral angesehen worden ist, dürfte in den meisten Fällen nur bunt angelaufener Kupferkies oder Kupferglanz sein. Jedoch ist auch wirklicher Bornit beobachtet worden. Er bildet in der Grube Norrbotten violettbraune Partien (Lebererz) in direktem Zusammenwachsen mit Kupferglanz.

11. Kupferkies gehört der Gruppe von Kiesmineralien an, die zuweilen im Hangenden der Erzstöcke angetroffen werden (S. 361), dürfte aber zu den selteneren gehören. Auch scheint er relativ unbeständig zu sein, da die zuweilen angetroffenen Umwandlungsprodukte »Kupfergrün« und »Kupferblau« Überreste von demselben bilden.

12. Quarz dürfte bei Långban seine größte Verbreitung im Eisenerz der Storgrube gehabt haben; er war vollkommen massig und imprägniert mit feinverteiltem Eisenglanz, der eine blutrote Farbe (Eisenkiesel) verursachte, die so beliebt war, daß Schalen und Schmuckgegenstände daraus hergestellt wurden. Zuweilen hat der Quarz Rhodonit als Einmischung aufgenommen und wird dadurch rosenfarbig; auch von solchem Material sind Ziergegenstände geschliffen worden. In den Überresten von Pegmatitgängen, die vereinzelt in den Långbansgruben, z. B. im Abbau »Rämen«, angetroffen werden, ist der Hauptbestandteil derber Quarz. Auch stark korrodierte Reste von Quarzkristallen wurden gefunden und rühren sicher gleichfalls von Pegmatit her.

13. Periklas. Dieses Mineral ist bei Långban mit Sicherheit nur bei der Gustavsgrube gefunden worden, da es aber durch keine auffällige Eigenschaft gekennzeichnet wird, ist es wohl möglich, daß es auch in den Hauptgruben vorgekommen und nur der Aufmerksamkeit entgangen ist, und zwar um so mehr, als es in der Mangangrube und Kitteln bei Nordmarken beobachtet worden war.

14. Manganosit ist nur bei Nordmarken und Långban gefunden worden. Ursprünglich wohl nur in der Collegigrube zu Anfang der 1870er Jahre gefunden, ist er später, zuweilen recht reichlich, in der Krubb- und der Gubbkullsgrube, in der Norrbottens- und der Hindenburgsgrube usw. beobachtet worden. Er scheint an den Dolomit in unmittelbarer Nähe der Manganerze gebunden zu sein. Zumeist unregelmäßige, dicht in den Dolomit eingebettete Knollen. Deutliche Kristalle (treppenförmige Kombinationen von Oktaeder und Rhombendodekaeder) sind recht selten. Das Mineral wird an der freien Luft durch Oxydation und Hydratisierung in ein Produkt mit der Zusammensetzung des Manganits (?) umgewandelt. Aber diese Umwandlung erfolgt doch bei weitem nicht so schnell wie die des Pyrochroits. Recht kleine Stücke können jahrzehntelang an der Luft gelegen haben und doch inwendig die frische grasgrüne Farbe zeigen.

15. Eisenglanz ist quantitativ das Haupterz bei Långban (S. 361). In der Regel ist er kleinlamellär mit ausgeprägter Linsenform der Individuen. Bisweilen kommen größere, einheitlich spätige Partien mit stark markierter rhomboedrischer Absonderung vor, mutmaßlich verursacht durch Zwillingslamellierung. In zahlreichen Spalten finden sich frei ausgebildete, gewöhnlich tafelförmige Kristalle mit wohlgeformten Oberflächen, aber stets einfacher Formenkombination. In den neueren Grubenabbauten »Hindenburg«, »England« und »Irland« sind diese Eisenglanzkristalle von einer großen Anzahl noch nicht untersuchter Mineralien begleitet.

16. Sphenomanganit. Das einstweilen so benannte Mineral dürfte nur in der Japangrube gefunden worden sein, erstmals um 1905, zuletzt mindestens 10 Jahre später. Es ist eine relativ späte Bildung, ist begleitet von Hausmannit, Pyrobelonit, Pyrochroit, Allaktit usw. und findet sich in den Zwischenräumen von Schwerspattafeln und Kalkspat. Auch Bleikristalle gehören zu dieser Vergesellschaftung.

17. Pyrochroit, eines der für unsere Manganvorkommen allergewöhnlichsten Mineralien, ist außerhalb derselben nur spurenweise bei Franklin Furnace, N. J., gefunden worden. Bei Långban hat es eine sehr reichliche Ausbreitung, aber am häufigsten ist es in »Japan« beobachtet worden, zusammen mit Blei, Schwerspat, Kalkspat, Hausmannit, Allaktit usw. Kein anderes Mineral dürfte so unbeständig an der Luft sein wie dieses. Bereits am ersten Tage nach dem Hervorholen aus der Grube verliert es zum Teil seine farblose Klarheit oder seine hübsche himmelblaue Farbe, wird braun

und schließlich ganz schwarz. Der Prozeß geht nicht immer gleich schnell vonstatten. Es gibt Stufen, die mehrere Jahre dem Einfluß der Luft ausgesetzt waren und doch zum Teil in ihrem ursprünglichen Zustand erhalten blieben.

18. Bäckströmit, eine rhombische Modifikation der Pyrochroitsubstanz, stimmt in allem außer der Kristallform mit dieser überein, kommt aber ganz selten vor und ist nur in »Japan« beobachtet worden, wo die beiden Mineralien nebeneinander vorkommen.

19. Pyroaurit ist ein für Långban charakteristisches Mineral, denn was unter demselben Namen für Nordmarken angegeben wird, ist sicherlich etwas anderes. Aus welcher der Långbansgruben Igelströms Originalmaterial herstammt, ist ungewiß, aber wahrscheinlich dürfte es aus der Collegigrube gewesen sein. Auf jeden Fall steht es hinter den späteren Funden weit zurück. Von »Japan« wurde um das Jahr 1907 ein reicher Vorrat erhalten. Das Mineral war begleitet von Schwerspat, Kalkspat und einem Arseniat, das sich später als Tilasit herausgestellt hat. Später ist Pyroaurit in »Irland« gefunden worden, auch hier begleitet von Tilasit, aber von vorzüglicherer Beschaffenheit als je zuvor. Außerdem ist Pyroaurit von Dixenit begleitet, mit welchem es in Parallelstellung zusammengewachsen ist.

20. Flußspat. Nur ein einziges kleines Stück mit sicher erkennbarem Flußspat von Långban liegt vor. Es soll aus dem Hangenden des Hindenburgerzes stammen. Der tief violettblaue Flußspat bildet darin eine Masse von einigen Zentimetern Querschnitt, die von schwarzen Hornblendestengeln durchsetzt ist. Er wird zunächst von schwarzem Glimmer und weiter außen von kleinstengeliger, zum Teil serpentinisierter Hornblende umgeben. Auf der einen Seite wird diese Hülle von einem dünnen Streifen von feinverteiltem, gelbgrünem Epidot durchsetzt. Im übrigen hat das Ganze eine ausgeprägte Mandelform.

21. Kalkspat kommt fast überall in den Gruben vor und gehört durchweg zu den jüngsten Bildungen. So sind Löcher und Spalten, deren Wände von anderen Mineralien bekleidet sind, zumeist mit Kalkspat gefüllt. In offenen Hohlräumen bildet er Kristalle von größter Typenmannigfaltigkeit. Es liegen schon ein paar recht umfangreiche Beschreibungen darüber vor, aber noch sind die Untersuchungen lange nicht zu Ende geführt. Das reichlich vorhandene Material ist von vorzüglichster Beschaffenheit.

22. Dolomit. Dieses hier als Gestein auftretende Mineral bietet der geologischen Forschung einen weiten Spielraum.

23. Manganspat. Es ist bemerkenswert, daß typischer Rhodochrosit von Långban nicht bekannt ist. Mangancarbonat fehlt dort wohl nicht, scheint sich aber darauf zu beschränken, als isomorpher Substituent in den Kalkspat oder den Dolomit einzugehen. Rosenrote Krusten mit kleinwarziger

Oberflächenstruktur dürften aus Manganspat bestehen, aber sie sind niemals näher untersucht worden.

24. Braunspat wird von Tiberg unter den bei Långban vorkommenden Mineralien angegeben, aber es ist nicht bekannt, von wem oder in welcher Weise derselbe identifiziert worden ist. Sicher ist, daß dieses Mineral noch schwerer zu fixieren ist als der Manganspat.

25. Aragonit. Ein Carbonat in kleinen, farblosen Kristallnadeln, ohne die Spaltbarkeit des Kalkspats, ist bei Långban ziemlich gewöhnlich, im allgemeinen die Eisenerze begleitend. Es hat seit langem und wohl mit Recht für Aragonit gegolten, ist jedoch durch keine entscheidende Untersuchung identifiziert worden.

26. Malachit ist nur als erdiges oder etwas strahliges, grünes Umwandlungsprodukt von Kupferkies oder einem anderen sulfidischen Kupfermineral gefunden worden.

27. Azurit, »Kupferblau«, im übrigen wie Malachit.

28. Hydrocerussit. Das Originalmaterial von diesem rätselhaften Mineral stammt wahrscheinlich aus der Collegigrube. Später ist, besonders in der Norrbottengrube, ein Mineral gefunden worden, das ebenfalls für Hydrocerussit gehalten wurde. Wegen der unzureichenden Menge konnte bisher keine klarstellende Untersuchung gemacht werden. Wahrscheinlich sind verschiedene Mineralien unter diesem Namen beschrieben worden.

29. Braunit ist das wichtigste Manganerz bei Långban und als solches derb und ziemlich rein (S. 361). Eine spätere Generation von Braunit bildet hier Kristalle, die durch Ansehnlichkeit und Vollkommenheit der Ausbildung die Braunitkristalle anderer Vorkommen weit übertreffen. Sie sind jedoch relativ selten. Die ansehnlichsten dürften in Bergsråds Sänkning, in der Collegigrube, gefunden worden sein und haben sich im dichten Erz an den Wänden von Spalten gebildet, welche später mit Kalkspat ausgefüllt wurden. Die Braunitkristalle sind hier von Richterit, Karyinit usw. begleitet. Ein anderer Fundort für derartige Kristalle ist »Norrbotten« in 110 m Tiefe, wo auch Kentrolithkristalle angetroffen wurden.

30. Hausmannit. Dieses Manganerz hat bei Långban größere Ausbreitung als der Braunit, kommt aber nicht in solchen dichten Massen vor wie dieser, sondern nur als in den Dolomit eingestreute Körner oder kleine Kristalle. Größere Individuen oder unregelmäßig begrenzte Klumpen bilden auch hier die späteren Generationen. Sie gehören einer Art Skarnbildung an, worin auch Rhodonit, Tephroit, Richterit, Hedyphan, Berzeliit usw. einbegriffen sind. Solche Bildungen sind recht gewöhnlich und vor allem in der Collegigrube »Japan« und »Rämen« angetroffen worden.

31. Schwerspat ist eines der gewöhnlichsten Mineralien von Långban, das in bezug auf Häufigkeit mit dem Kalkspat wetteifert, so daß schwer zu entscheiden ist, welches von diesen beiden am allgemeinsten vor-

kommt. Sie halten auch treu zusammen, und in der Regel scheint der Schwerspat der ältere zu sein. Er tritt hier in einem wunderbaren Wechsel von Kristalltypen auf, manche von einer Art, die sonst nirgendwo beobachtet worden ist.

32. Scheelit. Ein Mineral, von dem mit vollem Rechte angenommen wird, daß es Scheelit ist, obschon es meines Wissens nicht untersucht worden ist, kommt auf zwei Stücken aus der Luckagrube mit je einem Kristall vor. Diese Stücke führen im übrigen reiche Drusen von Schwefelkieskristallen auf einer Unterlage von Blutsteinerz.

33. Gips. Ein Probestück, das »faserigen Gips« enthalten soll, besteht seiner Unterlage nach aus Eisenkiesel mit Granat, Hornblende und Kalkspat. Hier kommen als jüngste Bildung kleine, parallel oder radial angeordnete Stengel vor, die das angegebene Material sein können, aber man wird nicht völlig davon überzeugt.

34. Magnetit. Das regelrechte Verhältnis zwischen dem Magnetit und dem Eisenglanz bei Långban ist schon früher angegeben (S. 361). Aber wie es auch anderswo häufig der Fall ist, stehen hier die beiden Mineralien in innigem Zusammenhang, indem Magnetitkristalle in das andere Erz eingebettet liegen. Die eingeschlossenen Individuen, Oktaeder mit matten Flächen, haben höchstens 1 cm im Durchschnitt. Diese Einmischung der einen Erzart in die andere ist jedoch bei Långban eine Ausnahmeerscheinung. In der Krubbagrube sind kleinere Magnetitkristalle neben gelbem Pyroxen und reichlich dunkelbraunem Manganophyllit vorgekommen.

35. Manganomagnetit. Ob dieses Mineral, das von Dana mit Jakobsit vereinigt wird, mit diesem identisch ist, dürfte zweifelhaft sein. Charakteristisch für das Mineral ist die eigentümliche Spaltbarkeit oder Absonderung, die jedoch nach ihrem Verlauf etwas variabel und wahrscheinlich sekundärer Art zu sein scheint. Es ist in der Collegigrube gefunden worden, nebst derbem Tephroit, Richterit, Manganophyllit usw.

36. Pinakiolith ist das einzige Borat, das bei Långban (und nur hier) angetroffen wird. Es findet sich ziemlich reichlich, in mindestens zwei verschiedenen Typen, die noch einer näheren Untersuchung bedürfen. Der Hauptfundort war »Norrbotten« im körnigen Kalk, nicht im Dolomit, zusammen mit Hausmannit und hellem Manganophyllit; auch »Rämen« ist zu nennen.

37. Trigonit ist neu, selten und nur in »Hindenburg« gefunden nebst Dixenit, Trimerit, Hedyphan und vielen anderen, noch nicht untersuchten Mineralien.

38. Berzeliit dürfte als das exklusivste unter den Långbansmineralien anzusehen sein, teils auf Grund der großen Ausbreitung daselbst, teils weil es nirgendwo anders gefunden worden ist. Es kommt stets im Zusammenhang mit dem Manganerz und am gewöhnlichsten im Liegenden desselben vor, vereinzelt auf Spalten im Eisenglanz, aber auch dann in der Nähe von

Manganerz. Obgleich Berzeliit schon lange Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, ist unsere Kenntnis desselben noch sehr unvollständig. Das Mineral kommt nämlich in einer solchen Menge von Varietäten vor, daß man mit Recht bezweifeln kann, daß diese alle demselben Mineral angehören. Es sind hier besonders die chemischen und physikalischen Eigenschaften, die einer Klarstellung bedürfen, dann aber auch die Assoziationen, in welchen das Mineral auftritt. Es liegt ein sehr reiches und vielseitiges Material vor, so daß sich die darauf verwendete Arbeit sicher verlohnen würde.

39. Armangit, neu und sehr selten, nur in »Japan« gefunden, zusammen mit Pyrochroit, dem das Mineral in gewissem Grade ähnelt. Es war außerdem von mehreren anderen, noch nicht untersuchten Mineralien begleitet.

40. Monimolit. Außer dem von Igelström beschriebenen Material ist nichts weiteres mehr gefunden worden. Die Kenntnis dieses Minerals ist darum besonders mangelhaft. Auf jeden Fall dürften der Monimolit von Långban und der von Harstigen wesentlich verschieden sein.

41. Karyinit, hauptsächlich wohl in der Collegigrube gefunden, war seinerzeit nicht gerade selten, wurde aber wahrscheinlich oft mit Berzeliit verwechselt. Er gehört einer älteren Generation von Mineralien an, der auch kristallisierter Braunit, Richterit und Hedyphan zuzuzählen sind. Das Mineral bedarf einer näheren Untersuchung, leider ist das nötige Material schwer erhältlich.

42. Atopit ist eines der seltensten Långbansmineralien und wenig bekannt. Es kam wahrscheinlich in der Collegigrube vor, eingewachsen in Hedyphan, sehr kleine, unansehnliche Kristalle bildend.

43. Hedyphan ist ein fast ebenso gewöhnliches und typisches Långbansmineral wie der Berzeliit und ist wie dieser, außer bei Harstigen und am Jakobsberg, sonst nirgendwo gefunden worden. Die neueste Fundstelle ist »Hindenburg«, wo vorzügliche Hedyphankristalle von verschiedenen Typen angetroffen wurden, begleitet von Trimerit, Granat und einer ganzen Serie neuer Mineralien.

44. Pyrobelonit ist das einzige Vanadat von Långban. Es kam sehr spärlich in »Japan« vor, neben Sphenomanganit, Hausmannit, Allaktit, Barysilit, kleinen Bleikristallen usw.

45. Adelit dürfte sehr selten und schwer zu erkennen sein (S. 357). Die vorhandenen Proben sehen dem Berzeliit ähnlich.

46. Tilasit hat sich durch die neuesten Funde als eines der interessantesten Mineralien von Långban erwiesen. Bisher sind wenigstens fünf verschiedene Typen gefunden worden. Zwei derselben stammen von »Japan«, wo das Mineral teils zusammen mit Allaktit von höchster Qualität, teils begleitet von Pyroaurit in sehr großen Kristalltafeln vorkam. In dieser letzteren Vergesellschaftung war der Tilasit zwar recht reichlich vorhanden,

aber so unansehnlich, daß er erst später identifiziert wurde. Spärlicher trat er neben dem Allaktit auf, bildete aber Drusen von gut ausgebildeten Kristallen. Das unverhältnismäßig reichste und ansehnlichste Tilasitmaterial ist in »Irland« gefunden worden, wo es blaßapfelgrüne, erstklassige Kristalle von bis zu 1 cm Durchmesser bildet, gleichfalls begleitet von Pyroaurit, der hier außerdem mit dem neuen Mineral Dixenit intim verbunden ist.

47. Allaktit wurde zuerst in der Mossgrube bei Nordmarken beobachtet, wo er recht reichlich und in verschiedenen z. T. ganz ansehnlichen Typen vorkam. Später wurde er auch bei Långban angetroffen, anfänglich unansehnlich, aber an immer mehr Stellen und bald in Qualitäten, die diejenigen der Nordmarksfunde weit übertreffen. Die prachtvollsten Stufen stammen von »Japan«. Begleiter sind Blei (in großen Blöcken und Kristallen), Pyrochroit, Bäckströmit usw. Weniger ansehnliche Funde mit Schwerspat und Blei sind in »Hindenburg« und an mehreren anderen Stellen gemacht worden.

48. Molybdophyllit, »Bleiglimmer«, der dem gewöhnlichen Kaliglimmer täuschend ähnlich sieht, ist selten und ursprünglich wohl in der Collegigrube, später aber hauptsächlich in »Rämen« gefunden worden, zusammen mit Hausmannit, Magnetit und Pinakiolith.

49. Kentrolith. Der erste Fund hiervon wurde in »Norrbotten«, in 110 m Tiefe gemacht, wo der Kentrolith nebst würfelähnlichen Braunitkristallen, hell graubraunen Richteritstengeln und kleinen rundlichen Schwerspatindividuen, in dem derben Brauniterz in Spalten, die sich zuletzt mit Kalkspat gefüllt hatten, vorkam. Ansehnlichere Kentrolithkristalle, bis zu 2 cm Länge, sind in »Rämen« gefunden worden, neben eigentümlichen schefferitartigen Pyroxenkristallen und diversen anderen Mineralien, die noch nicht bestimmt sind.

50. Melanotekit. Der auf S. 362 erwähnte Melanotekitblock bildet ein Aggregat von unregelmäßig angehäuften Kleinindividuen, ist aber nicht völlig homogen, sondern enthält auch Richterit, Manganophyllit, Erzkörner usw.

51. Epidot ist bei Långban selten, aber dennoch sind Kristalle zwei verschiedener Typen bekannt. Im einen Fall bilden sie kleine, grüngelbe Individuen, aufgewachsen auf Hornblendestengeln, mutmaßlich in der Storgrube. Die Kristalle des andern Typus sind größer, dicktafelig nach dem ersten Pinakoid, fast ganz schwarz und begleitet von Kupferglanz, Hornblende und Magnetit. Vermutlich stammen sie auch aus der Storgrube.

52. Orthit. In den Gruben von Långban kommen mehr oder weniger umgewandelte Gänge von verschiedenen Gesteinsarten vor. In einem Pegmatitrest ist als Seltenheit Orthit in Stengeln mit gewöhnlicher Epidotbegrenzung in der Längszone gefunden worden, eingewachsen in Quarz, nebst den übrigen Bestandteilen des Pegmatits.

53. Manganvesuvian, sehr selten, kleine, stengelige, blutrote Partien bildend, in Kalkstein zusammen mit Tephroit und Hausmannit; wahrscheinlich »Norrbotten«.

54. Ganomalith dürfte in der Collegigrube (?) nicht allzu selten gewesen sein, ist aber wenig in die Augen fallend und schwer zu identifizieren. In neuerer Zeit ist kein Ganomalith zutage getreten.

55. Nasonit. Das Långbansmaterial von Nasonit ist dem amerikanischen ganz sicher überlegen. In »Lukas« einigermaßen reichlich, neben Kalkspat, Blei und einem prehnitähnlichen Mineral, das noch nicht untersucht worden ist.

56. Tephroit hat recht große Ausbreitung im Anschluß an das Manganerz, bildet zumeist derbe, graue Massen, die oft Erzkörner, Manganophyllit u. dgl. einschließen. Kristalle sind selten und meistens unvollkommen, rundlich. Sie kommen in Spalten vor und sind von Kalkspat umgeben.

57. Trimerit, nur in »Hindenburg«, aber recht reichlich und in vorzüglichsten Kristallen gefunden, nebst Eisenglanztafeln, Schwerspat und einer Menge noch nicht untersuchter Mineralien.

58. Granat ist das gewöhnlichste Skarnmineral, kommt im Zusammenhang sowohl mit Eisen- als mit Manganerzen vor und ist höchst wechselnd nach Form, Farbe, Ansehnlichkeit, relativem Alter usw. Meistens ist es zu den ältesten Bildungen zu rechnen.

59. Glimmer kommt gleichfalls von sehr wechselnder Beschaffenheit vor. Weitaus am gewöhnlichsten ist Manganophyllit, aber daneben finden sich auch helle oder rein schwarze und grüne Varietäten. Besonders erregt eine bläuliche, recht gewöhnliche Art die Aufmerksamkeit.

60. Ektropit, nur in »Norrbotten«, in 120 m Tiefe, aufgewachsen auf braunem Granat, ist offenbar eine relativ späte Bildung, aber zuweilen selbst mit einer sehr dünnen Granatkruste bedeckt. Das Mineral kommt zusammen mit gut ausgebildetem Inesit vor, jedoch nicht in unmittelbarer Berührung mit diesem.

61. Chlorit kommt, ebenso wie Glimmer, bei Långban in mehreren verschiedenen Varietäten vor, und die beiden Mineralgruppen sind ohne nähere Untersuchung nicht leicht auseinanderzuhalten. Oft sind die für Chlorit angesehenen hell oder gelblich. Sie bilden wurmartig gebogene oder gekrümmte, langgestreckte Individuen mit quergehender Spaltbarkeit. Die typischsten Bildungen solcher Art finden sich in »Rämen« neben gelbem Pyroxen, Richterit u. dgl.

62. Talk. Ein paar Mineralien von talkartiger Beschaffenheit sind in »Lukas« gefunden worden zusammen mit größeren Knoten von dichtem Hausmannit. Das eine Mineral bildet blättrige Stengel in graugelbem Berzeliit, das andere antigoritähnliche Lamellen an den Absonderungsflächen des Kalkspats.

63. Barysilit kommt hauptsächlich in »Norrbotten« vor und bildete daselbst silberweiße, kleinschuppige Massen mit lockerem Zusammenhang.

In diesen kommen auch kleine Kristalle vor, an denen die kristallographischen Konstanten bestimmt worden sind. Es wurde jedoch niemals dargetan, daß diese Kristalle mit dem Barysilit identisch sind. Derartige Kristalle sind auch von »Japan« bekannt, und ein kleinschuppiges Material von »Lukas« ist für Barysilit gehalten worden, ohne daß dies aber sicher festgestellt wurde.

64. Barylith. Unsere Kenntnis dieses Minerals ist sehr unvollständig. Es ist nicht einmal bekannt, wo es gefunden worden ist, da es aber von Schefferit und Eisenglanz umgeben ist, ähnlich wie die Minerale aus der Collegigrube, stammt es wohl von diesem Fundort[1]).

65. Långbanit wurde ursprünglich in der Collegigrube gefunden, ist aber nunmehr von fast allen Gruben bekannt, wo Manganerz in größerer Menge abgebaut ist. Das Mineral kommt immer in Verbindung mit Schefferit, Rhodonit oder Braunit vor. Zuletzt ist es in Form größerer Tafeln, eingewachsen in Hedyphan, auf »Rämen« gefunden worden.

66. Pyroxen ist als Skarnmineral durch mehrere Varietäten vertreten. Am gewöhnlichsten, aber wechselnd in der Tracht, ist der Schefferit; er begleitet stets das Manganerz. Hellgrauer sogen. Malakolith begleitet oft das Eisenerz, und ein gelber, nicht näher untersuchter Pyroxen ist in »Rämen« und in »Lukas« gefunden worden, hier von Richterit und Eisenglanztafeln, dort von Chlorit begleitet.

67. Pektolith ist in neuerer Zeit recht reichlich in »Lukas«, wo er sphärolithisch gruppierte, schneeweiße Stengel bildet, neben Apophyllit und Thaumasit gefunden worden.

68. Rhodonit ist eines der für den Fundort charakteristischsten und am frühesten beobachteten Mineralien. Am reichlichsten kommt er im Hangenden des Manganerzes der Collegigrube vor, neben Långbanit, großen, unvollständigen Hausmannitkristallen, Hedyphan, Richterit u. a. m. Er zeigt ein helleres Rot wie der von Harstigen, doch sind die Kristalle in der Regel weniger glänzend.

69. Margarosanit wurde ungefähr gleichzeitig bei Franklin Furnace, N. J., und bei Långban entdeckt. Das amerikanische Material wurde indessen zuerst beschrieben, wogegen sich das schwedische sowohl quantitativ als qualitativ überlegen erwies, so daß die Beschreibung dieses letztern die Kenntnis des Minerals wesentlich erweiterte. Es ist bei Långban nur in »Lukas«, in 186 m Tiefe, neben Schefferit, Apophyllit, Nasonit und Thaumasit gefunden worden.

70. Hornblende kommt wie Pyroxen in mehreren Varietäten vor, von welchen diejenige, die regelmäßig das Manganerz begleitet, der Richterit, die gewöhnlichste ist. Sie ist gelb, rot oder braun in verschiedenen Nuancen

1) Siehe Nr. 92, S. 380.

und auch nach Form und Struktur stark wechselnd. Gewöhnliche Hornblende wie schwarzer, grüner oder farbloser Strahlstein kommt nur im Zusammenhang mit dem Eisenerz vor.

71. Hyalotekit ist ein unvollständig untersuchtes Mineral, das wegen des knappen und ungeeigneten Materials seither nicht klargestellt wurde.

72. Feldspat. Zentimetergroße Kristalle von braungrauem Feldspat, augenscheinlich mikroklin, kommen in den Pegmatitresten vor, die im Zusammenhang mit Orthit erwähnt wurden.

73. Dixenit wurde ursprünglich in »Hindenburg« gefunden, ist aber später in »Irland« angetroffen worden, hier sowohl reichlicher als auch von besserer Beschaffenheit, neben Tilarit und Pyroaurit usw.

74. Apophyllit kommt reichlich in »Norrbotten« in großblättrigen Partien, ohne regelmäßige Kristallbegrenzung, vor. In »Lukas« wurde es in kleineren tafelförmigen Kristallen gefunden, neben Thaumasit und Margarosanit. Ziemlich reichlich ist Apophyllit in »Tibergs Ort« gefunden worden, zusammen mit Eisenglanzkristallen, Pyroxen und Kalkspat.

75. Inesit. Dieses seltene Mineral kommt bei Långban reichlicher vor als an irgendeiner anderen Stelle, auch ist das hier gefundene Material allem, was im übrigen von Inesit bekannt geworden ist, weit überlegen. Die besten Kristalle wurden in »Norrbotten« gefunden, angewachsen auf Granat, neben Schwerspat, Ektropit und Kalkspat.

76. Thaumasit ist in reichlicher Menge gefunden in »Lukas« und in »Lundströms Ort« neben Apophyllit, Pektolith und Margarosanit. Die bestimmbaren Thaumasitkristalle, die in neuester Zeit angetroffen wurden, sind weit ansehnlicher als die zuvor bekannten, bieten jedoch in kristallographischer Hinsicht nichts Neues.

Es ist ein bemerkenswertes Verhältnis, daß die Anzahl »bekannter« Mineralien in den einzelnen Långbansgruben in demselben Maße progressiv zunimmt, als diese eine WNW-lichere Lage einnehmen. Von der Bottengats-, der Krubba- und der Gubbkullsgrube, die die OSÖ-lichsten sind, sind keine bemerkenswerten Mineralien bekannt. Dies kann ja darauf beruhen, daß die genannten Gruben unbedeutend sind, und daß kein energischer Abbau daselbst stattgefunden hat. Aber auch in den mehr zentral in dem Felde gelegenen Collegi-, Stor- und Luckagruben, wo seit 200 Jahren gearbeitet wurde, sind es eigentlich nur die stark in die Augen fallenden Mineralien Rhodonit und Eisenkiesel, die beachtet worden sind. Später erweckte auch Berzeliit (wohl durch seine grelle, gelbe Farbe) die Aufmerksamkeit, und nach und nach vermehrte sich die Zahl durch solche wie Schefferit, Richterit und Hedyphan. Aber erst als man in den letztgenannten Gruben größere Tiefen erreichte

und gleichzeitig weiter nach WNW — also zu den Abbauten »Bergråds Sänkning«, »Lukas«, »Norrbotten« und »Japan« — vordrang, bekam man eine richtige Vorstellung von dem Mineralreichtum der Långbansgruben.

Sämtliche obenerwähnten Grubenabbauten gehören noch zu dem OSÖ-lichen Teil des Feldes, und die Grenze zwischen diesem und dem WNW-lichen Teil kann als durch Nya Schaktet markiert angesehen werden. Der letztere Teil umfaßt auf verschiedenen Niveaus die neueren Grubenabbauten »Rämen«, »Hindenburg«, »England« und »Irland«, aus welchen die Hauptmasse der gegen 200 noch nicht untersuchten Mineralien stammen, die im folgenden kurz charakterisiert werden sollen.

Darf man annehmen, daß dieser neue Teil des Feldes wirklich soviel reicher an Mineralien ist als der ältere Teil? Die Frage zu beantworten, ist nicht leicht. Tatsächlich sind immerhin die einzelnen Teile des Feldes recht verschieden voneinander, aber es läßt sich andererseits nicht in Abrede stellen, daß das Interesse für die Mineralien in steter Zunahme begriffen war bei denjenigen, die in erster Linie Gelegenheit gehabt haben, die Funde zu beachten. Es kann in dieser Hinsicht darauf hingewiesen werden, daß während des letzten Menschenalters nacheinander drei einzelne Mineraliensammler bei Långban tätig gewesen sind. Mit diesen allen bin ich selbst in nähere Verbindung gekommen. Der erste war der Pumpenaufseher J. Petterson-Lapp. Er erhielt schon im Jahre 1874 von C. W. Blomstrand ein recht gutes Zeugnis, dem ich vollkommen beipflichten will, aber etwas Neues war bei diesem Sammler kaum zu haben. Der zweite war A. Salomon, Leiter der Sprengungen, der nach langjähriger geschätzter Tätigkeit durch einen Unglücksfall im Jahre 1917 auf seinem Posten fiel. Dieser in jeder Hinsicht sympathische Mann, dessen tragisches Schicksal unter seinesgleichen nicht so ungewöhnlich ist, hat viele wertvolle Mineralien vor Vernichtung gerettet. Der dritte ist der jetzige Sammler bei Långban (es gibt dort mehrere, aber keiner reicht an diesen einen heran). Sein Name soll hier nicht genannt werden, aber es ist Grund vorhanden anzunehmen, daß seiner bald weit effektiver gedacht werden wird, als es hier geschehen könnte. Er ist der Primus inter pares, denn er hat in einem Zeitraum von 7 Jahren mehr als 100 verschiedene Mineralien davor bewahrt, nach ihrer Auffindung unbemerkt zu verschwinden.

Aus dem nun Gesagten dürfte als meine Meinung hervorgehen, daß, wenn auch der zuerst bearbeitete OSÖ-lichere Teil des Långbansfeldes relativ ärmer an Mineralien gewesen ist als der nun abgebaute gegenüberliegende Teil, es doch wahrscheinlich ist, daß viele wertvolle Mineralien in älterer Zeit verloren gegangen sind, weil es damals keine Sammler oder Forscher von solcher Kapazität gegeben hat wie heute.

Verzeichnis der Mineralien von Långban, die nicht untersucht worden sind.

Bis auf ganz wenige sind sämtliche in der folgenden Liste angegebene Mineralien in den letzten 6—7 Jahren gefunden worden. Daß sich ein so bedeutendes Material hat ansammeln können, ohne bearbeitet zu werden, beruht auf mehreren Umständen, von denen als wichtigster wohl der anzusehen ist, daß hier z. Z. keine staatliche Anstalt vorhanden ist, von der man annimmt, daß sie die Aufgabe habe, sich mit mineralogischer Arbeit zu befassen. Die Untersuchung ist vielmehr ganz und gar von privater Initiative abhängig, und da diese Arbeit seit langer Zeit nicht gerade modern ist, sind diejenigen leicht zu zählen, die sich derselben widmen wollen. Ein anderer Umstand, der die Arbeit mit dem hier in Rede stehenden Material gehemmt hat, war die Schwierigkeit, Analysen ausgeführt zu erhalten. Unsere einzige Autorität auf diesem Gebiet, R. Mauzelius, war in seinen letzten Jahren durch Kränklichkeit gehindert und hat im vergangenen Jahre das Zeitliche gesegnet. Ihn zu ersetzen, ist bisher nicht gelungen und dürfte sehr schwer sein. Indessen bieten die Analysen, um die es sich hier handelt, sicher keine Schwierigkeiten, welche normale Fähigkeiten übersteigen würden. Aber auf Überraschungen muß der betreffende gefaßt sein, und es ist nicht ratsam, schablonenmäßig vorzugehen. Das Material ist meistens knapp bemessen. Wird es ohne einen für jeden einzelnen Fall genau festgestellten Plan verbraucht, so ist der Schaden beim Mißlingen nicht wieder gutzumachen.

Jedes Mineral hat in der folgenden Liste seine Nummer nebst einer kurzen Charakteristik, welche die am deutlichsten hervortretenden Eigenschaften angibt. Die Mineralien sind in drei Kategorien eingeteilt: solche, die in hinreichender Menge vorhanden sind, so daß eine allseitige Untersuchung stattfinden kann, sind mit *a* bezeichnet; solche, an welchen mutmaßlich bei Beobachtung einer gewissen Vorsicht eine vollständige Untersuchung vorgenommen werden kann, sind mit *b*, und solche, an denen anscheinend nur mikroskopische Untersuchungen und Mikroreaktionen möglich sind, sind mit *c* bezeichnet.

1. Kugelförmige, gelbbraune Kristallaggregate, auf eigentümlichen Pyrochroittafeln, nebst kleinen, lockeren, ballförmigen Gruppen von hell perlgrauen Schuppen, neben Schwerspat und Kalkspat. »Japan«. *a*.
2. Matt rotgelbes Mineral, das nebst etwas Kalkspat dünne Spaltenfüllungen in hausmannituntermischtem Dolomit bildet. Kristalle selten und unvollständig. »Rämen«. *a*.
3. Blaßrot, zumeist farblos, in sarkinitähnlichen Aggregaten, neben Allaktit und umgewandeltem Pyrochroit. »Japan«. *b*.
4. Minimale Kristallgruppen von silberweißem, metallischem Mineral, zusammen mit dem vorhergehenden. »Japan«. *c*.
5. Blutrote, kleine Rhomboeder in einer erdigen Chloritmasse, welche Adern in Eisenglanz bildet. »Hindenburg«. *c*.

6. Gelbe, pseudomorphosenartige Kristalle vom Allaktittypus, auf blaßroter Kruste von Manganspat (?), neben den drei folgenden. »Hindenburg«. *c.*
7. Grüngelbe, spitz rhomboedrische (?) Kristalle, auf Krusten von Manganspat (Nr. 6). *b.*
8. Kleine, aragonitähnliche Sphärolithe auf den bei Nr. 6 genannten Krusten. *c.*
9. Kleine, dahllitähnliche oder stalaktitartige Bildungen, sehr spärlich, zusammen mit Nr. 6. *b.*
10. Graue insektenähnliche Kristallgruppen auf dichten Krusten an Spaltenwänden in skarnuntermischtem, körnigem Hausmanniterz. »Rämen«. *b.*
11. Gelbes, granatähnliches Antimonmineral (?) in dichter Kruste auf körnigem Eisenglanz. Kristalle gut ausgebildet. »England«. *a.*
12. Minimale, metallisch eisenschwarze Kristalle, Würfel und Oktaeder, Durchkreuzungszwillinge, magnetisch, auf Kalkspatkristallen und Schwerspat. »Japan«. *c.*
13. Mennige (?). Zumeist derbes, lackrotes Material, auf Blei, zuweilen als rundliche kubische Kristalle, neben Blei und Kupfer. »Japan«. *a.*
14. Allaktitartiges, graues Mineral in Kristallgruppen auf Bäckströmit; die Kristalle nicht platt, sondern nadelförmig. »Japan«. *c.*
15. Kleine, farblose, flußspatartige (?) Kristalle, eingewachsen in kolloidale Carbonatkugeln (?), neben Pyrochroit in grobspätigem Kalk. »Lukas«. *c.*
16. Gelbgraue, tafelförmige Kristalle in dichten Krusten mit Kalkspat und Bildungen ähnlich Nr. 8 an Spalten in schieferigem Skarn. »Hindenburg«. *b.*
17. Größere, schefferitähnliche Kristalle, gelbgrau mit Spaltbarkeit, in violettem Hedyphan. »Rämen«. *a.*
18. Gelbes, scheelitartiges, derbes Mineral in kantigen Absonderungen, zusammen mit kleinen Kalkspatkristallen und aschgrauer, kolloidaler Substanz auf gelber pyroxenartiger (?) Unterlage. »Japan«. *a.*
19. Eisenschwarzes, metallisches Mineral mit stengelig-blättriger Absonderung, einige Flächen durch Kristallelemente aufgebaut, Pulver braun; Hausmannit (?). »Japan«. *a.*
20. Gelb, chloritartig, teils in blättrigen Partien, teils in prismatischen Individuen senkrecht zur Spaltbarkeit, umgeben von einer Kalkspatzone, in Skarnbildung von derbem Umwandlungsprodukt. »Rämen«. *b.*
21. Gutausgebildete, nahezu mikroskopische, braunrote, prismatische Kristalle mit etwas Kalkspat, neben Nr. 22. »England«. *c.*
22. Sehr kleine, zierliche, gips- oder stilbitähnliche Kristalle, neben dem vorhergehenden. »England«. *c.*
23. Radial-kalottenförmig orientierte Stengel mit transversaler Spaltbarkeit, ausgebreitet auf einer Spaltenfüllung von Kalkspat. »Japan«. *c.*
24. Sulfidische, kugelförmige, kleine Kristallgruppen, bald silberweiß, bald kupferrot, zusammen mit Schwerspat und Kalkspat in Hohlräumen zwischen Granat und Bornit. »Rämen«. *b.*
25. Klare, weingelbe, hexagonale Kristalle, ein paar mm lang, zusammen mit ebenso großen Kalkspatkristallen, Drusen in grauem Dolomit. »Hindenburg«. *c.*
26. Gelbgraue, prismatische Kristalle, ähnlich Tilasit, von gewissem Typus zusammen mit spitzen Kalkspatkristallen und Hausmannit, rußschwarz. Sekundäre Bildung. »Japan«. *c.*
27. Krokoitähnliche, kleine Kristalle, neben Kalkspat und erdartigem Umwandlungsprodukt, Drusen in körnigem Eisenglanz. »Hindenburg«. *c.*
28. Braune, granatähnliche Kugeln, neben Hedyphankristallen und Nr. 29 und 30. »Hindenburg«. *b.*

29. Klare, nadelförmige, kleine Kristalle rhombischer Symmetrie. *c.*
30. Schwarze, etwas grün oder bräunlich durchscheinende Kristalle, in kleinen Gruppen. *c.*
31. Margarosanitähnliche, schneeweiße Kristalle mit vollkommener Spaltbarkeit, in strahlenförmigen Aggregaten. »Hindenburg«. *b.*
32. Gruppen von kleinen, grasgrünen Kristallen, zusammen mit einem Mineral, das dem vorhergehenden ähnelt. »Lukas«. *c.*
33. Gelbe, pseudomorphosenartige Kristalle, ähnlich Nr. 6, zuweilen ausgehöhlt, so daß nur eine Schale übrig ist, in körnigem Eisenglanz. »Hindenburg« *b.*
34. Eisenschwarz mit oktaedrischer Absonderung, magnetisch, in grauer, tephroitähnlicher Bildung. Collegigrube (?). *a.*
35. Schwarz, metallisch, ohne Spaltbarkeit, diamantglänzend. »Hindenburg«. *a.*
36. Atopitartig, gut kristallisiert, gelb bis braun, möglicherweise zwei Varietäten, in Eisenglanz mit Hedyphan, Richterit usw. »Hindenburg«. *a.*
37. Hellgelbe, ochrolithartige, tetragonale Kristalle, zuweilen angefressen und hohl. »Hindenburg«. *c.*
38. Blauer, hexagonaler, kleiner Kristall mit Spuren von Nr. 8 (13?), in brauner, kolloidaler Substanz. »Hindenburg«. *c.*
39. Gelbe, ekdemitartige Tafeln, ohne regelmäßige Randbegrenzung, zuweilen bräunlich, mit Kalkspat, in einer lockeren, erdartigen Chloritmasse. »Hindenburg«. *a.*
40. Schwarze, granatähnliche Kristalle mit Kalkspat auf derbem Magnetit. Storgrube. *a.*
41. Grau, derb, etwas faserig, worin zuweilen gute Hedyphankristalle vorkommen, in Eisenglanz mit körnigem Schefferit. »Hindenburg«. *a.*
42. Grün, glasglänzend, in dünnen Krusten, zuweilen mit Andeutung von Kristallisation. »Hindenburg«. *a.*
43. Braune, radial angeordnete Stengel, die zusammen mit Kalkspat Spaltenfüllungen in körnigem Eisenglanz mit Schefferit bilden. »Rämen« (?). *a.*
44. »Kupfergrün«; kleine, hellgrüne Wärzchen auf Kalkspatkristallen. »Japan« (?). *c.*
45. Blaugrau, hexagonal, gut kristallisiert, mit Winkeln ähnlich denjenigen des Apatits, begleitet von den fünf nachstehenden »Mineralien«, in Eisenglanz. »Hindenburg«. *a* [1]).
46. Perlgrau, kleinschuppig, kleine lockere Sphärolithe oder ausgebreitete Krusten bildend, siehe Nr. 1. *a.*
47. Cerussitähnlich, bildet kleine, weiße, stark glänzende Nadeln, in Bündeln oder strahlenförmigen Aggregaten. *c.*
48. Lebhaft schwefelgelbe, glänzende, kleine, keilförmige Kristalle, etwas an Trigonit erinnernd. *c.*
49. Gelbgraue, glänzende Kristalle in Gruppen; der Glanz ist demjenigen von Nr. 48 ähnlich, Farbe und Kristallform scheinen aber anders zu sein. *b.*
50. Tafelförmige, matte Kristalle; an der Randbegrenzung einspringende Winkel (Zwillinge?), möglicherweise Kalkspat. *c.*
51. Äußerst dünne, farblose, hexagonale Kristalle mit rhomboedrischer Randbegrenzung, erinnern an Barysilit, sind aber der Tracht nach von diesem verschieden, neben Bleikristallen in grauer, fibröser Bildung. »Lukas«. *b.*
52. Orangerot, berzeliitartig, Oktaeder, auch als Rhombendodekaeder, in Dolomit mit Erzkörnern, neben den zwei folgenden. »Hindenburg« (?). *a.*

---

1) Vollständig untersucht, wird bald als neu beschrieben.

53. Karyinitähnlicher, prismatischer Kristall, ca. 1 cm lang, matt mit Spaltbarkeit, in weißem Dolomit, auch etwas derbes Material. *a.*
54. Blättrig, ganophyllitähnlich, die Lamellen in einer Richtung gestreift, glänzend, braungrau. *a.*
55. Nasonitähnlich, radialstengelig, ziemlich reichlich auf Kalkspatkristallen, neben den zwei folgenden. »Lukas«. *a.*
56. Bleiche, rosenrote, inesitähnliche Stengel auf Kalkspat zusammen mit dem vorhergehenden. *b.*
57. Kleine, prehnitähnliche Kristalle in Gruppen auf Kalkspat, zusammen mit Nasonit. *c.*
58. Blauer Glimmer in kleinen Schuppen, reichlich, zusammen mit Hausmannit und Berzeliit in Dolomit. An mehreren Stellen. *a.*
59. Langgestreckte, blättrige, talkartige Individuen in Dolomit zusammen mit den drei folgenden. »Lukas«. *a.*
60. Antigoritähnliche, dünne Ablagerungen an den Spaltflächen des Dolomits, bleiben skelettartig stehen, wenn der Dolomit mit Säure weggeätzt wird. *a.*
61. Matt, graugelb, berzeliitartig, ein charakteristisches Glied in der langen Reihe von nichtuntersuchten Berzeliitvarietäten. *a.*
62. Pechschwarz, hausmannitartig, der Bruch teils muschelig, teils mit ebenen Spaltflächen, glänzend, braun, an dünnen Kanten durchscheinend. *a.*
63. Gelbe Pyroxenart, glänzende, etwas abgerundete Kristalle, neben hellem Strahlstein und Eisenglanz. »Lukas«. *a.*
64. Blättrig-stengelig, rhodonitartig, als »Bustamit« angesehen, aber ganz anders als das amerikanische Vorkommen, neben braunem, kleinkörnigem Schefferit. »Lukas«. *a.*
65. Eisenschwarz, blättrig, långbanitartig; die Lamellen zeigen stengelige Absonderung, zusammen mit Rhodonit, Schefferit usw. »Lukas«. *a.*
66. Schwarze, linsenförmige, flache Rhomboeder (?), zwischen Schwerspattafeln, auf einer Stufe mit Armangit. »Japan«. *c.*
67. Rosetten von braungelben Kristalltafeln, an Pyroaurit von gewissem Typus erinnernd, auf derselben Stufe wie das vorhergehende. *c.*
68. Gelbliche Kristalltafeln, ähnlich Nr. 67, davon aber sicherlich verschieden, mit Schwerspat auf Kupferglanz. »Norrbotten«. *c.*
69. Violettbraune, anthophyllitartige Stengel in strahlenförmiger Anordnung zusammen mit lebhaft schwefelgelbem Richterit. »Lukas«. *a.*
70. Seidenglänzend, asbestartig, in Hedyphan, wesentlich verschieden von gewöhnlichem Asbest. »Lukas« und andere Stellen. *a.*
71. Kleine, braune Oktaeder, in blaßgelbem Berzeliit mit Hausmannit; vor ca. 20 Jahren von Dr. Mauzelius analysiert, Resultat unbekannt. Collegigrube oder »Norrbotten«. *b.*
72. Schneeweiße, erbsengroße Sphärolithe auf brauner kolloidaler Substanz. »Japan«, ebenso die folgenden vier. *a.*
73. Stalaktitartige Hülle um Pyrochroitstengel, blaßrot, kolloidal. *a.*
74. Kleine, wasserklare Kristalle, teilweise in Kügelchen von Nr. 73 eingebettet. *c.*
75. Braune, kolloidale Bildung, zusammen mit blaßrotem Kalkspat. *a.*
76. Schwarz, kolloidal, in aschgrauer Umwandlungsmasse. *a.*
77. Kleine, braune, warzenförmige Aggregate auf Nr. 73. *c.*
78. Schwerspat (?) in vorzüglichsten Kristallen, wasserklar, mindestens fünf verschiedene Typen, im allgemeinen mehr anglesitähnlich. »Lukas« und andere Stellen. *a.*

79. Wasserhelle Kristalle von verschiedenen Typen, wird für Flußspat gehalten, ist aber in mehreren Hinsichten ungewöhnlich. »Japan«. *a*.
80. Graue Masse, neben kleinstengeligem Richterit, mutmaßlich Tephroit. »Norrbotten« (?). *a*.
81. Silber (?), auf Blei mit Pyrochroit und rosenrotem, grobspätigem Kalk. »Japan«. *c*.
82. Schneeweiße, lockere Sphärolithe, Bleiarseniat (?), zusammen mit Pyrobelonit. »Japan«. *c*.
83. Leberbraune, granatähnliche Rhombendodekaeder, neben Nr. 52. »Hindenburg«. *c*.
84. Hell orangegelb, stengelig-blättrig, in Dolomit mit Hausmannit. »Hindenburg«. *c*.
85. Graulich, trimeritartig, zusammen mit Kalkspat in Eisenglanz. »Hindenburg«. *c*.
86. Kleine, schwarze Kügelchen auf Pyrochroit und Kalkspat neben Blei und Kupfer. »Japan«. *b*.
87. Blaugrau, derb, quarzähnlich, schwer, mit etwas Magnetit. »Japan«. *b*.
88. Derb, rotbraun, rutilähnlich, als Knollen im Dolomit mit gelbem Umwandlungsprodukt und Magnetit. »Hindenburg« ebenso alle folgenden bis einschließlich Nr. 100. *b*.
89. Kleine, porzellanweiße, hexagonale Prismen, apatitähnlich, zusammen mit dem vorhergehenden, Kalkspat usw. *c*.
90. Wasserheller, gestreifter, margarosanit- oder brandtitähnlicher Kristall, in derselben Umgebung wie 89. *c*.
91. Äußerst dünne, braune, brookitähnliche Kristalltafeln, zusammen mit Hedyphankristallen. *c*.
92. Wasserhelle, schwerspatähnliche, formenreiche und gutausgebildete Tafeln, zusammen mit Schwerspat, aber älter als dieser. *b*[1]).
93. Etwas größere und dickere Kristalltafeln, an Barylith erinnernd, in einer roten, berzeliitartigen Substanz. *b*.
94. Brauner, unvollständiger Kristall, in gelbem Berzeliit, mit Schwerspat. *b*.
95. Dunkelbraune Kristalle, zuweilen würfelähnlich, zuweilen mit komplizierterer Begrenzung, neben grauem Richterit, Hedyphan usw. *b*.
96. Kleine, haar- oder gelbbraune, spitz rhomboedrische (?) Kristalle, neben einem schwarzen, långbanitähnlichen Mineral, in kleinkörnigem Eisenglanz und Richterit. *c*.
97. Stark glänzende, eisenschwarze, tetraedrische Kristalle, an Zinkblende erinnernd, mit Trimerit und Berzeliit, auf körnigem Hausmannit. *c*.
98. Sehr kleine, eisenschwarze Kristalle, an Braunit erinnernd, zusammen mit orangegelbem Berzeliit und Schwerspat. *c*.
99. Derb oder etwas stengelig, grau, fettglänzend, etwas an Nr. 77 erinnernd. *a*.
100. Harzbraune Kristallfragmente mit muscheligem Bruch, tafelförmig, glänzende Flächen, in rotem Berzeliit. *b*.
101. Pinakiolithähnlich, aber mit Hornblendewinkel in der Längszone, mit Magnetit, Schefferit und Schwerspat, in Dolomit. »Rämen«. *a*.
102. Schwerspatähnlich, in undeutlich blättrigen Partien, Feldspathärte (?), mit Trimerit. »Hindenburg«. *a*.
103. Äußerst kleine, hellbraunrote Kristalle, auf kleinwarziger Kruste von hellrotem Mangancarbonat. »Hindenburg«. *c*.

---

1) Vollständig untersucht und identisch mit Barylith gefunden.

104. Eisenschwarze Kristalle, ähnlich denjenigen des Bäckströmits, aber hart und ohne Spaltbarkeit. »Japan«. *c*.

105. Trimerit. Es liegt ein vorzügliches und reichliches Material vor, seine Identität mit dem Harstigsmaterial ist aber nicht festgestellt. Tritt neben den fünf folgenden auf. »Hindenburg«. *a*.

106. Serpentinartige Pseudomorphosen (?), hellgrau, an Chondrodit erinnernd, mit glänzenden Flächen, neben den vorhergehenden. *c*.

107. Thaumasitartige Kristalle in dunkelgrauer Chloritmasse oder in Schwerspat, zusammen mit Trimerit, auf einigen 20 Stufen, aber sehr spärlich. *b*.

108. Grauer, schefferitartiger Kristall, in Magnetit, an Nr. 17 erinnernd, aber in anderer Umgebung. *c*.

109. Größerer, harzbrauner, unvollständiger Kristall, neben Körnern von derselben Art, karyinitähnlich, neben Berzeliit, Richterit usw. *b*.

110. Hedyphan, ausgezeichnet kristallisiert, in verschiedenen Typen, zusammen mit Nr. 28—30. *a*.

111. Gelber Pyroxen in vorzüglichen, 1 cm großen Kristallen, mutmaßlich nahe verwandt mit Nr. 63, aber doch recht verschieden. »Irland«. *a*.

112. Braungelbe Chloritart, in wurmförmig gekrümmten Gestalten, zuweilen fast fingerdick, zusammen mit den vorhergehenden und dem nächstfolgenden. »Rämen«. *a*.

113. Wie das vorhergehende, aber auf den Spaltflächen metallisch zinnweiß, sonst fast schwarz. *a*.

114. Blaßgrüne Oktaeder, flußspatähnlich, aber wahrscheinlich etwas anderes, in kalkspaterfüllten Höhlungen im Eisenglanz, neben den beiden nächstfolgenden. »Irland«. *b*.

115. Undeutlich blättrig-stengelig, scheint wie Pyrochroit umgewandelt zu sein. *a*.

116. Kleine, tafelförmige, farblose Kristalle, etwas flußspatähnlich, aber sicher etwas anderes. *c*.

117. Kleine, weiße oder hellgraue, zackige Wärzchen oder Kügelchen, oft zusammen mit Allaktit. »Irland«. *a*.

118. Tafelförmiger Kristall, teils an Hedyphan, teils an Trimerit erinnernd, klar und farblos oder etwas gelblich. »Irland«. *b*.

119. Größere Anhäufungen von dunkelroten oder braunen Kristallen, in Hohlräumen, zusammen mit spitzigen Kalkspatkristallen und Spuren von Pyroaurit. »Irland«. *b*.

120. Vorzügliche, feine, wasserklare Kristalle, ähnlich Schwerspat oder Tilasit, sitzen schwerzugänglich in Kalkspat, auf Eisenglanz. »Irland«. *b*.

121. Wachsgelbe, etwas abgerundete Kristalle, Oktaeder (?), in körnigem Kalk, zusammen mit Kentrolith. »Rämen«. *a*.

122. Dunkelbraune Hornblende, ein Zwischenglied zwischen Richterit und gewöhnlicher Hornblende, zentimetergroße Kristalle in körnigem Kalk. »Irland«. *a*.

123. Farblos, wasserklar, mit nahezu glimmerartiger Spaltbarkeit und Perlmutterglanz, neben Hedyphan und Ganomalith (?) in körnigem Kalk. »Rämen«. *b*.

124. Gelber Kristall, ähnlich Nr. 21, aber dunkler, auf körnigem Eisenglanz. »Irland«. *c*.

125. Tilasit, neuer Typ, in guten Kristallen, zusammen mit Pyroaurit und den folgenden. »Irland«. *a*.

126. Dixenit und Pyroaurit in Parallelverwachsung, auch bestimmbare Kristalle von Dixenit. »Irland«. *a*.

127. Farblose, matte Zwillingskristalle, neben Nr. 28 und 29. »Hindenburg«. *b*.

128. Klar, schwach grünlich, mit glimmerähnlicher Spaltbarkeit, zusammen mit Kupfer und Blei im Dolomit. »Rämen«. *a*.

129. Minimale, emailweiße, hexagonale Kristalltafeln, zusammen mit Schwerspat und Nr. 28. »Hindenburg«. *c*.

130. Braun, harzähnlich, als Kruste um ein linsenförmig abgesondertes Skarnstück. *b*.

131. Gelbbraunes, gut kristallisiertes Pyroxenmineral, in Kalkspat, auf eisenglanzuntermischtem Skarn. »Hindenburg«. *b*.

132. Braungelbe, kubische Kristalle mit Absonderung noch der Oberflächenbegrenzung, neben hellgelbem Berzeliit. »Hindenburg«. *c*.

133. Braungelbe, schwerspatähnliche Kristalle zusammen mit Nr. 79 und Pyrochroit. »Japan«. *b*.

134. Ekdemitartig, lebhaft gelb, pinakoidale Absonderung, nicht gleichartig mit Nr. 39, mit Eisenglanztafeln, Trimerit usw. »Hindenburg«. *b*.

135. Farblose, matte, monokline Zwillingskristalle mit Pyroaurit, Allaktit usw. »Irland«. *b*.

136. Grüngelber Kristall, ähnlich Tilasit, aber doch eigenartig, mit Pyroaurit. »Irland«. *c*.

137. Orangegelb, berzeliitartig, aber stark bleihaltig, mit Kentrolith und Nr. 121. »Rämen«. *b*.

138. Lebhaft zitronengelbe, rhombendodekaedrische Kristalle, zusammen mit dem vorhergehenden.

139. Graue, atopitartige Kristalle in Hedyphan und derselben Umgebung wie Nr. 115. »Hindenburg«. *c*.

140. Graugelb, asbestartig, bildet nebst hellgelbem Serpentin und Kalkspat eine Spaltenfüllung. »Hindenburg«. *b*.

141. Dünne, braune, glänzende Kristalltafeln, sehr klein, aber zahlreich, mit Pektolith und Schefferit auf dichtem, bläulichem Quarz. »Lukas«. *c*.

142. Kleiner, dunkelbrauner, schwach durchscheinender Kristall, umgeben von Nr. 115, neben 114. »Irland«. *c*.

143. Kristall wie der vorhergehende, aber bläulich oder farblos, im übrigen auf derselben Stufe und in derselben Umgebung. *c*.

144. Farblose, matte Kristalle, ähnlich Nr. 135, aber nicht Zwillinge, von lanzettförmiger Gestalt, zwischen Kalkspatkristallen und Glimmer auf Eisenglanz. »Irland«. *b*.

145. Äußerst kleine Kristalle, ähnlich den vorhergehenden und mit diesen verwachsen, zeigen Tendenz zur Bildung kugelförmiger Aggregate. *c*.

146. Gruppe von farblosen Stengeln, spitz auslaufend, radial angeordnet, aragonitähnlich, aber wahrscheinlich etwas anderes. Die drei letztgenannten auf derselben Stufe. »Irland.« *c*.

147. Hellgelber oder nahezu farbloser, kleiner Kristall, mit muscheligem Bruch, in Kalkspat, neben Hedyphan und Richterit. »Hindenburg«. *c*.

148. Hart, quarzartig, teilweise mit glänzender, aber unvollständiger Kristallbegrenzung, neben Kalkspat, Hedyphan und Glimmer in körnigem Hausmannit. »Hindenburg«. *b*.

149. Kleine, nadelförmige, farblose Kristalle, argonitähnlich, aber nicht radial gruppiert, neben Dixenit, Pyroaurit usw. »Irland«. *c*.

150. Kugelförmige Aggregate von wechselnder Farbe, bald bräunlich oder gelblich, bald nahezu farblos, neben Nr. 31. »Rämen«. *c*.

151. Brucitartig, blaß apfelgrün, durchscheinend, in radial gruppierten Stengeln mit glimmerähnlicher, transversaler Spaltbarkeit, neben Kalkspat, Spaltenfüllung im Hausmanniterz. »Rämen«. *a*.

152. Aschgraue, eigenartige Kristalle, Rhomboeder (?), zusammen mit Nr. 3 (?), hellrotem Manganspat usw. in Dolomit mit Hausmannit. »Hindenburg«. *c.*

153. Kleine, emailweiße, hexagonale (?) Kristalle, mit Kalkspat und gelblichen Sphärolithen, möglicherweise gleichartig mit Nr. 72, auf dunkelbraunem Granat. »Hindenburg«. *c.*

154. Himmelblau, mit stengeliger Struktur und sphärolithischer Gruppierung, mit Schwerspat und Pyrochroit. »Japan«. *b.*

155. Recht ähnlich Pektolith, aber sicher etwas anderes, zumeist radiale Gruppierung, aber auch parallele, neben Nr. 11 und 35. »England«. *b.*

156. Richteritähnlich, in haarfeinen, goldgelben isolierten Stengeln, neben dem vorhergehenden. »England«. *c.*

157. Äußerst kleine, emailweiße, prismatische Kristalle, neben Ekdemit und Kalkspat in körnigem Eisenglanz. »England«. *c.*

158. Gruppen von farblosen Kristallen, Zwillinge (?), ähnlich wie Nr. 127 oder Cerussit, neben Hedyphankristallen usw., auf Eisenglanz. »Hindenburg«. *c.*

159. Braunrote, kleine Kristalle, ähnlich Nr. 91, aber zum Teil von anderer Form und klarer, mit Eisenglanzkristallen, in Schwerspat und Hedyphan. »Hindenburg«. *c.*

160. Legierung zwischen *Pb* und *Cu* (?), in kleinen Kügelchen oder abgerundeten Kristallen, lockere Aggregate, neben Nr. 55, Kalkspatkristallen usw. »Lukas«. *b.*

161. Kleine, klar schwefelgelbe Oktaeder, auf warziger, grauer Kruste mit Schwerspattafeln, auf Serpentin mit Magnetitkörnern. »Hindenburg«. *b.*

162. Hellrot, rhodonitartig, blättrig-stengelig, neben Hedyphan, Spaltenfüllung in magnetituntermischtem, kleinkörnigem Schefferit. »England«. *a.*

163. Gelbliche Chlorit- oder Glimmerart, neben Pinakiolith in körnigem Dolomit. »Rämen«. *a.*

164. Graulicher, durchscheinender, hexagonaler Kristall, die Flächen mit schwarzem Glimmer oder Chlorit belegt, neben Schwerspat. »Rämen«. *c.*

165. Braune, glänzende, kleine Kristalle von einer ungewöhnlichen Schefferitart, neben zwillinglamelliertem Kalkspat, in körnigem Eisenglanz. »Hindenburg«. *b.*

166. Weißes, blättriges Bleimaterial, Hydrocerussit (?), dünne Krusten, neben Blei in Spalten auf körnigem Schefferit. »Rämen«. *b.*

167. Braune, karyopilitähnliche Krusten, mit Schwerspat, in porösem Eisenglanz. »Hindenburg«. *b.*

168. Kleine, schneeweiße Sphärolithe von radial angeordneten Stengeln, neben dem vorhergehenden. *c.*

169. Hell aschgraue Kügelchen oder Wärzchen, neben dem vorhergehenden. *c.*

170. Weißes oder grauliches, schuppiges Bleimaterial, neben Mennige (?), auf Blei, Kalkspat usw. »Japan«. *b.*

171. Sehr kleine, dunkle, zum Teil durchsichtige Oktaeder mit Würfelflächen, auf grauer oder brauner karyopilitartiger Kruste mit Schwerspat und Nr. 127 (?). »Hindenburg«. *c.*

172. Gelb, klar, berzeliitartig, zum Teil gut kristallisiert, auf Richteritunterlage. »England«. *a.*

173. Farblose, flußspatähnliche Würfel, zwischen Schwerspattafeln, auf Granat mit Magnetit. »Hindenburg«. *c.*

174. Kleine metallische, scharf ausgebildete Würfel, neben Kalkspat, an Hornblendestengeln, die mit brauner Kruste umgeben sind. Auf derselben Unterlage wie die vorhergehenden. »Hindenburg«. *c.*

175. Hell gelbgrünes Chloritmineral(?), zusammen mit Zinkblende, auf magnetituntermischtem Grünskarn. »Amerika«. *a*.
176. Tephroit- oder Chondroditmineral mit serpentinisiertem Pektolith in stark gebogenen Strahlen, neben Hedyphan und Kalkspat, auf grauem, unreinem Dolomit. »Hindenburg«. *a*.
177. Kleine, braune, atopitähnliche Oktaeder, in Hedyphan und Nr. 11 auf körnigem Eisenglanz. »England«. *c*.
178. Cerussitähnliche, kleine Zwillingskristalle, nebst Krusten von äußerst kleinen Granaten und etwas Kalkspat, auf kleinkörnigem Eisenglanz. »Hindenburg«. *b*.
179. Gruppen von kleinen, spitzigen Rhomboedern, zwischen Schwerspattafeln. »Japan«. *b*.
180. Blaß himmelblau, stark abgerundete Kristalle (Oktaeder?) oder Knollen in korrodiertem Kalkspat oder Dolomit. »Japan«. *a*.
181. Kleine blaßrote, tafelförmige, dem Anschein nach rektanguläre Kristalle, neben braunen, warzigen Aggregaten eines gleichfalls unbekannten Minerals in kalkspaterfüllten Spalten im Eisenerz. »Hindenburg«. *c*.
182. Glänzende, braune, dünntafelige, in die Länge gezogene Kristalle, an Nr. 91 erinnernd, neben Nr. 11, auf Eisenglanz mit kleinkörnigem Schefferit. »England«. *c*.
183. Recht große, rhodonitähnliche Kristalle, aber in Farbe und Form ungewöhnlich, neben Schefferit- uud Richteritkristallen, auch neben Eisenglanz und Schwerspat in skarnartiger Anhäufung.

Die nun aufgezählten 183, seither nicht näher untersuchten Mineralien von Långban bilden eine Separatsammlung, die dem Mineralogischen Institut der Stockholmer Hochschule gehört, deren Vorstand, Professor P. Quensel, großes Interesse und viel Energie für die Erstehung derselben aufgewandt hat und nun auch sein möglichstes tut für die Untersuchung dieses einzigartigen Materials. Außer dieser Sammlung, die in den letzten 6—7 Jahren zusammengebracht wurde, sind in der Mineralogischen Abteilung des Reichsmuseums eine Anzahl Stücke von etwas früherem Datum vorhanden, die gleichfalls noch einer näheren Untersuchung warten. Mit gütiger Erlaubnis des interimistischen Vorstandes der Museums-Abteilung sollen hier in Analogie mit dem Vorhergehenden die wichtigsten derselben unter neuer, durch den Buchstaben *R* gekennzeichneter Numerierung aufgezählt werden.

1. *R*. Kleine svabitähnliche Kristalle, nebst den zwei folgenden, in Granatanhäufung. »Lukas«. *c*.
2. *R*. Rosetten von barysilitähnlichen Kristalltafeln, schwach grünlich. *c*.
3. *R*. Flußspatähnliche, farblose Kristalle in Gruppen. *c*.
4. *R*. Plumboferritähnlich mit blättriger Absonderung, neben Magnetit und Serpentin in Dolomit. »Rämen«. *c*.
5. *R*. Lackrot, derb, mit Spaltbarkeit nach einer Richtung. »Rämen«. *a*.
6. *R*. Grüngelbe, undeutliche Kristalle oder Knollen in Hisingerit und Serpentin. »Norrbotten«. *a*.
7. *R*. Schefferitartig, mit spiegelnden Absonderungsflächen, neben Tephroitkristallen(?) und derbem Hausmannit. *b*.
8. *R*. Berzeliitartige, abgerundete, bis farblose Kristalle, Collegigrube. *b*.

9. *R.* Gelbe, etwas scheelitartige Kristalle, mit Manganophyllit und Hausmannit in Dolomit. Collegigrube. *c.*
10. *R.* Rhodonitartig, stengelig, mit Hedyphan, Quarz usw. »Lucas«. *a.*
11. *R.* Braun, atopitähnlich in Hedyphan, umgeben von Rhodonit. Collegigrube. *c.*
12. *R.* Kruste von äußerst kleinen, farblosen Kristallen, neben Allaktit usw. »Japan«. *c.*
13. *R.* Leuchtend gelb, ekdemitähnlich, jedoch mit biegsamen Lamellen, in Dolomit. »Rämen«. *b.*
14. *R.* Kruste von glänzend schwarzen Kristallen neben Allaktit und Tilasit. »Japan«. *b.*
15. *R.* Grau, stengelig, richteritähnlich, mit Barylith, Hedyphan usw. Collegigrube. *a.*
16. *R.* Violettblau, feldspatähnlich, Barylith (?) mit körnigem Richterit. Collegigrube. *a.*
17. *R.* Vereinzelter, roter Kristall mit Allaktit und Schwerspat. »Japan«. *c.*
18. *R.* Größere, hellgrüne, apatitähnliche, in Kalkspat eingewachsene Kristalle auf Spalten in Eisenglanz. *a.*
19. *R.* Pyroauritartig, in zwei Typen, auf Drusenräumen in Kalkspat mit Serpentin. »Japan«. *b.*
20. *R.* Gipsähnlich, wasserklar, mit Granat in Eisenerz. *a.*
21. *R.* Rotbraun, derb, berzeliitartig, neben einer aschgrauen Spaltenfüllung in Chloritskarn. *a.*
22. *R.* Tephroitähnliche Kristalle in Quarz. »Rämen«. *c.*
23. *R.* Hellrot, derb, mit Spaltbarkeit, neben Berzeliit und Richterit. *b.*
24. *R.* »Silberglänzende« Stengel in Hedyphan, richterit- oder rhodonitartig. »Lukas«. *a.*

Von diesen 207 als neu oder unbekannt angegebenen Mineralien sind in der letzten Zeit einige wenige näher untersucht worden. Bis zum Erscheinen dieses Aufsatzes dürfte dies mit etwa zehn der Fall sein. Aber was hierdurch einerseits erledigt wird, kann andererseits durch weitere Funde in den an Neuheiten anscheinend unerschöpflichen Gruben kompensiert werden. Auf jeden Fall umfaßt die gesamte Mineralienaufgabe von Långban eine immense Arbeit, die unter keinen Umständen als unwichtig oder nutzlos beiseitegeschoben werden darf. Auf dem Gebiet der Naturgeschichte gibt es sicherlich keine Aufgabe, die aktueller ist als diese.

XIX. Beiträge zur Mineralogie Rußlands.

I. Teil.

Arsen, Pyrit, Markasit, Eisenglanz, Quarz, Chalcedon, Kieselgur, Zirkon.

Von

P. Tschirwinsky in Nowotscherkassk[1]).

Diese Arbeit ist ein Auszug mehrerer in russischer Sprache bereits erschienener oder doch druckfertiger Abhandlungen. Besonders zu nennen sind:

P. N. Tschirwinsky, Notizen über die Mineralogie Rußlands. Bull. des Donschen Polytechnikums, 1919, Bd. VII, Abt. II (61 Seiten, 15 Textfiguren, russisch, ohne Auszug in anderen Sprachen).

P. N. Tschirwinsky und N. A. Orlow († 1919), Zur Mineralogie des Kaukasus und der Krim. Ann. géolog. et minéral. de la Russie, vol. XVI, livr. 9. Dorpat 1914 (23 Seiten, 22 Fig., russisch mit deutschem Auszug).

Benutzt habe ich auch meine Mitteilungen über Baryt bei Alexandrowsk-Grucheswky (Ann. géol. et minér. de la Russie, vol. XIV, livr. 6, p. 166—169, mit 5 Fig.), Datolith vom Maschuk (ib. XIII, livr. 5—6), Phosphorite im Dongebiet, Daghestan und Retschewsk (letztere von meinem Bruder Wladimir) (Bull. de l'Inst. Polyt. du Don, Bd. V, 1916, und Wl. Tschirwinsky, Bull. de la Soc. Ouralienne des Sciences Nat. d'Ekatérinbourg, Bd. XXXII, 1912) und Zeolithe vom Kara-Dagh in der Krim (gemeinsam mit N. A. Orlow, Ann. géol. et min. de la Russie, Bd. XV, livr. 4—5, p. 144—148, 5 Fig.).

Die Winkelmessung wurde bei kleineren Kristallen mit dem Linhofschen Goniometer, bei größeren nur mit dem Anlegegoniometer gemacht. Die Besprechung der einzelnen Mineralien folgt der Anordnung in Groths tabellarischer Übersicht.

---

1) Herr P. Tschirwinsky hat der Redaktion der »Zeitschrift für Kristallographie« ein umfangreiches Manuskript »Beiträge zur Mineralogie Rußlands« zugestellt. Die gegenwärtigen Druckverhältnisse machten eine kleine Umarbeitung im Sinne der Verkürzung (ohne Weglassung sachlicher Natur) notwendig. Dieser Umarbeitung hat sich in liebenswürdiger Weise Dr. L. Weber unterzogen. Hier erscheint ein erster Teil, dem in den weitern Heften der Zeitschrift die Fortsetzungen folgen werden.

I. Elemente.

Arsen.

Arsen aus der Khodski-Grube, Distr. Wladikawkas (Terekgebiet).

Stücke gediegenen Arsens, die ersten aus dem Kaukasus, hat mir N. S. Usspenski im Jahre 1921 zugestellt. Bis jetzt ist das Mineral nur im Stollen Nr. 15 der Khodski-Grube gefunden worden (etwas mehr wie 2 km NNO der berühmten, 200 Faden tiefer liegenden Ssadon-Grube mit dem Alexander-Stollen).

Das Arsen (in grobkörnigem Calcit mit 95,54% $CaCO_3$, 4,40% $FeCO_3$ und 0,12% $MgCO_3$, ohne *Mn*, *Ba* und *Sr*) bildet ziemlich große, dichte Knollen, wird von Zinkblende, Bleiglanz, Pyrit (vielleicht auch Pyrrhotin) und Kupferkies begleitet und ist nach meiner Prüfung außerordentlich rein (nur Spuren von *Fe* ohne *Sb*, *Bi*, *Ag* oder *Au*). Härte = 3—3½. Spez. Gew. (hydrostatisch bei 29° C mit 76,0111 g Einwage bestimmt) = 5,78. — Die Lagerstätte, welche in Ssadon und Khod ausgebeutet wird, stellt eine typisch hydrothermale Gangbildung dar.

II. Schwefelverbindungen.

Pyrit.

1. Pyrit von Noraschenik, Kr. Zangezur, Gouv. Elisabethpol (Kaukasus). Es wurden drei Stufen näher untersucht. Die erste Stufe, aus der Sammlung S. Ter-Mkrtitschjanz, stammt aus dem Stollen Nr. 17[1]). Die würfeligen Kristalle sind meist klein (1—2 mm) und liegen in einer tonigen, z. T. etwas verkieselten Masse. Schmale, oszillatorisch wiederholte Flächenteile verschiedener Pentagondodekaeder bewirken eine starke Streifung der Würfelflächen. Auch die lebhaft glänzenden Oktaederflächen sind fein gestreift.

1. Kristall. Die gemessenen Winkel sind in der Tab. I zusammengestellt. Nach Goldschmidts Winkeltabellen und der Mineralogie von Dana (1909) wären {43.10.0} und {19.5.0} für Pyrit neue Formen. Dagegen ist {21.1.0} schon am Pyrit von Kottenbach (Ungarn) beobachtet worden (Zimányi, 1908; Goldschmidt und Nicol, 1904). Die Oktaederflächen, die ungleich gut spiegeln und demgemäß verschieden sind, ergaben die Messungen:

$$(111):(001) = 54°45' \text{ (berechnet } 54°44'\ 8'')$$
$$(111):(\bar{1}11) = 70°27' \text{ (» } 70°31'44'').$$

Der 2. Kristall ist dem ersten im Habitus ganz ähnlich, nur größer (2,5—3 mm) und auf der einen Seite abgebrochen. Beobachtet habe ich

1) Näheres bei Ter-Mkrtitschjanz in der Zeitschrift »Ingenieur des Südens«. Ekaterinoslav, 1916, Nr. 7/8.

bloß die beiden Pentagondodekaeder {210} und {10.3.0} mit den durchschnittlichen Winkeln

(102) : (001) = 26°25′ und (3.0.10) : (001) = 16°5′ [1]).

Reflexe schwach, für {210} etwas besser als für {3.0.10}. Sämtliche Flächen stark gestreift. Die Oktaederflächen wieder ungleich entwickelt.

Tabelle I.

	beobachtet	berechnet	Kanten	Grenzen
(1.0.21) : (001)	= 2°42′	2°42′	1	—
(100)	= 87°18′	—	1	—
(10.0.43) : (001)	= 13° 9′	13° 5⅔′ [2])	1	—
(100)	= 76°54′	—	1	—
(5.0.19) : (001)	= 14°35′	14°45′	2	14°48′—14°21′
(100)	= 75°24′	—	2	75°12′—75°36′
(3.0.11) : (001)	= 15°30′	15°15⅓′	5	15°11′—15°49′
(100)	= 74°29′	—	5	74°46′—74°14
(3.0.10) : (001)	= 16°28′	16°42′	5	16°12′—16°51′
(100)	= 73°33′	—	5	73°48′—73° 7′
(102) : (001)	= 26°30′	26°34′	6	26°25′—26°33′
(100)	= 63°31′	—	6	63°38′—63°27′

Die zweite Stufe, deren zahlreiche Kristalle in einer tonigen, z. T. quarzitisierten Masse eingesprengt sind, fand sich im Stollen Nr. 7 in 13 m Tiefe. Die im »Ton« liegenden Kriställchen sind besonders zierlich, haben einen pentagondodekaedrischen Habitus (Durchmesser 5—6 mm und kleiner) und zeigen wegen der feinen Streifung einen seidenartigen Schiller. Die Winkelmessung am größten Kristall ergab bei schlechten Reflexen neben dem vorherrschenden {210} untergeordnet {10.3.0} und {100}.

Ein Dünnschliff (II, 483) durch den silifizierten Teil des Handstückes läßt Quarz sowohl als Bindemittel der Pyritkristalle wie auch als Einschluß in denselben erkennen. Andere Einschlüsse sind dagegen nicht vorhanden.

Die dritte Stufe (aus der Sammlung Ter-Mkrtitschjanz, quarzitisiert) stammt vom Salband eines etwa 7 cm mächtigen Ganges, der nördlich der Kirchenruinen von Noraschenik angelegt ist. Die Pyrit- (und Quarz-) Kriställchen sind frei in die Hohlräume hineingewachsen und zeigen bald pentagondodekaedrischen, bald oktaedrischen Habitus, letztere mit ganz kleinen Flächen von {210}. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die oktaedrischen Kristalle, die mit den andern zusammen vorkommen, eine spätere Generation darstellen, wie das auch J. Samoilow für Pyrit vom

1) Dieser Winkel paßte besser zu {720}, da die Rechnung 15°56¾′ für (207) : (001) ergibt, während (3.0.10) : (001) schon 16°42½′ verlangt. L. W.

2) {7.0.30} käme mit 13°8′ dem gemessenen Winkel noch näher. Genannt seien auch {4.0.17}, {3.0.13} mit den berechneten Winkeln 13°14⅓′ und 13°0′. L. W.

Nagolny-Höhenzug im Dongebiet (s. u. Nr. 7) und A. Lawrsky für einen anderen Fundort betont haben.

Im Dünnschliff (II, 498) sieht man viele durch Quarzkörner sowie Sericit- und Kaolinschüppchen verbundene Pyritkristalle.

2. Pyrit von Tschardklu (Tschardokly) bei Kedabek, Gouv. Elisabethpol (Kaukasus). Einen frei ausgebildeten, 2–3 cm großen, würfeligen Kristall mit untergeordnetem {111} hat mir (nebst einem Barytstückchen) H. Hein (1912) verschafft. Die Oktaederflächen glänzen etwas weniger wie die Würfelflächen und zeigen kleine, dreieckige Vertiefungen. In diesen Kristall sind noch 4 oder 5 kleinere (0,5—1 cm) mit derselben Formenkombination eingewachsen.

3. Pyrit von Allawerdy, Kreis Bortschala, Gouv. Tiflis (Kaukasus). Hier ist der Pyrit — bald pentagondodekaedrisch, bald oktaedrisch entwickelt — in großer Menge vorhanden und von Quarz, Kupferkies [1]), Gips und anderen Gangmineralien begleitet. Die pentagondodekaedrischen Kristalle (1—1,5 cm) bilden eine Kruste, die einer feinkörnigen Pyritgangmasse angewachsen ist.

In dieser Gangmasse sind mit bloßem Auge Äderchen von Quarz, Gips und Calcit zu erkennen. Der Dünnschliff zeigt neben Pyritkörnern von 0,15—0,45 mm Durchmesser auch gut ausgebildete Pyritkristalle. Körner und Kristalle sind da und dort durch Quarz, Sericit und kleinere Mengen Calcit verkittet, aber völlig frei von Einschlüssen.

Die stark glänzenden Flächen der großen Kristalle sind schwach gestreift. Außer der Hauptform {210} mit den Winkeln

$$(102):(001) = 26^\circ 10' \text{ und } (210):(111) = 39^\circ 40'$$

sind mit bloßem Auge noch Würfel-, Oktaeder- und (selten) Dyakisdodekaederflächen zu erkennen. In den Drusen sind die Kristalle meist unregelmäßig verwachsen, doch kommen gelegentlich auch Parallelverwachsungen und als Seltenheit Zwillinge des eisernen Kreuzes vor. Ein solcher modellartig gebildeter Zwilling wird in der Sammlung unseres Polytechnikums aufbewahrt (Nr. 51—509). Er hat 5—6 mm Durchmesser und scheint ganz frei gewachsen zu sein. An einem anderen 57,4382 g schweren Exemplar (Nr. 51—508) mißt das größere Pyritoeder nach den kristallographischen Achsen 2—2,5 cm. Bruchflächen oder Anwachsstellen sind nicht zu erkennen; die Kristallgruppe scheint also schwebend ausgebildet zu sein. Die hydrostatische Dichtebestimmung (das Wasser wurde nach

---

1) Die Kupfererzlagerstätten von Allawerdy-Schamblug-Achtala, welche mich schon lange interessierten, habe ich in den Sommern 1905 und 1913 besucht. Die gesammelten Mineralien und Gesteine sind größtenteils bearbeitet, die Ergebnisse aber nur zum kleinsten Teil publiziert. N. A. Morosows Arbeit über die Allawerdy-Lagerstätte (Verhandl. des Polytechn. Inst. zu Petersburg, Bd. XVII, S. 111—351, 1912) ist leider nicht ganz einwandfrei.

dem Untertauchen der Einwage zum Sieden gebracht, um die Luftblasen auszutreiben) ergab 4,956 bei 33° C.

Zwei ringsum ausgebildete Kristalle des oktaedrischen Typus von Allawerdy sind von Stud. A. Makropulo dem mineralogischen Institut des Donschen Polytechnikums zugestellt worden. Das eine Oktaeder mißt nach den kristallographischen Achsen 15—16 mm, das andere 13—14. Die glänzenden Oktaederflächen zeigen ein dreifaches System feinster Streifen von gewöhnlicher Orientierung; die Ecken sind durch stark gestreifte Flächen von {210} und {100} etwas ungleichmäßig abgestumpft.

$$(210):(001) = 26°29'—26°31'.$$

4. Pyrit von Achtala, Kreis Bortschala, Gouv. Tiflis (Kaukasus). An dem von mir gesammelten und im Donschen Polytechnikum (Institut für angewandte Geologie) aufbewahrten Material hat der Pyrit die Form kleiner, 1—3 mm großer, glänzender Kriställchen, die in Gips eingebettet liegen und von Kupferkies (Bisphenoid) begleitet sind. Bei der Durchmessung von drei Kristallen wurden Oktaeder, Würfel, mehrere Pentagondodekaeder und ein Dyakisdodekaeder festgestellt. Die Oktaederflächen herrschen vor, reflektieren gut und sind der Symmetrie entsprechend gestreift. Schwach entwickelt, aber manchmal ganz frei von aller Streifung sind die Würfelflächen. Unter den Pentagondodekaedern treten {540}, {430}, {210} und {410} am stärksten hervor. {15.1.0} gestattet nur Schimmermessungen. Auf Tab. II sind die gemessenen Winkel zusammengestellt. Die theoretischen Werte sind nach Goldschmidt und Dana (l. c.) z. T. nach eigenen Berechnungen angegeben.

5. Pyrit aus der Kistinka-Schlucht, Berg Kasbek (Kaukasus). Die würfeligen Kristalle dieses Vorkommens sind bekanntlich in schwarzen Tonschiefer (oder richtiger Phyllit) eingewachsen. Auf den von mir im Herbst 1910 gesammelten Handstücken (Institut für angewandte Geologie des Donschen Polytechnikums) schwankt ihre Größe zwischen 1 und 5 mm. Die Kristalle sind z. T. direkt in den Phyllit eingebettet, z. T. von quarzigen Ausscheidungen dieses letztern umgeben. Erstere zeigen die gewöhnliche Streifung, letztere Abdrücke der sie umhüllenden faserigen Quarzpartien.

Die faserige Struktur des Quarzes sieht man mit der Lupe schon deutlich, weit besser aber im Dünnschliff (II, 42) unter dem Mikroskop. Im polarisierten Licht erblickt man viele gerade oder gekrümmte Lamellen, die meist unter rechtem Winkel an die Würfelflächen des Pyrites stoßen und dem Quarz ein langfaseriges oder federartiges Aussehen verleihen. Die Kiele dieser Federn sind in einigen Fällen von schwarzen, verästelten Leisten gebildet, die vermutlich Graphit darstellen[1]). — Schon im reinen Quarz, namentlich aber da, wo feinkörniger Quarz mit Ton- und Kohlensubstanz gemischt ist,

---

[1]) Wegen der Form dieser Graphitausscheidungen verweise ich auf Taf. I der Arbeit von E. Weinschenk: »Zur Kenntnis der Graphitlagerstätten« (Abh. d. II. Kl. d. Bayr. Akad. d. Wissensch., Bd. XIX, II. Abt.).

sieht man Sericitblättchen, die nach bestimmten Richtungen lagenförmig geordnet sind und dadurch auf die bei den alten Sedimenten des zentralen Kaukasus sehr schön entwickelte transversale Schieferung hindeuten. In verschwindender Menge können noch Bruchstücke von Plagioklas, Muskowit und einiger anderer Mineralien erkannt werden.

Tabelle II.

	beobachtet	berechnet	Kanten	Grenzen
(15.1.0) : (1.15.0)	= 82° 44′[1]	82° 22′ 20″	1	—
(12.5.0) : (12.0.5)	= 31° 48′	31° 34′	1	— [2]
(940) : (904)	= 34° 40′	33° 23′	1	— [2]
(209) : (001)	= 12° 58′	12° 31′	1	—
(3.0.17) : (001)	= 10° 0′	10° 0′	3	9° 18′—10° 10′[3]
(106) : (001)	= 9° 48′	9° 27′	1	—
(720) : (370)	= 43° 29′	43° 36′	1	—
(405) : (001)	= 38° 39′	38° 39′ 40″	2	38° 20′—38° 58′
(043) : (001)	= 52° 37′	53° 8′	1	—
(340) : (010)	= 36° 50′	36° 52′	3	36° 46′—36° 54′
(410) : (140)	= 61° 31′	61° 56′	2	61° 24′—61° 42′[4]
(4.11.0) : (010)	= 19° 51′	19° 59′	1	—
(102) : (100)	= 63° 16′	63° 26′	7	63° 3′—63° 41′
(021) : (111)	= 39° 26′	39° 14′	3	39° 9′—39° 35′
(102) : (001)	= 26° 53′	26° 34′	1	—
(421) : (111)	= 28° 22′	28° 7½′	2	28° 5′—28° 39′

6. Pyrit vom Flußbett Alikonowka, unweit Kislowodsk (Kaukasus). Die im Calcit eingewachsenen Kristalle zeigen nur {210} und {111}.

7. Pyrit vom Nagolny-Höhenzug im Dongebiet. Mein Handstück bildet eine innige Verwachsung von Quarz und Pyrit mit einer geringen Beimengung von Bleiglanz. Die Kristalle sind im allgemeinen pentagondodekaedrisch mit schwach entwickelten Würfelflächen; es kann aber auch das umgekehrte Größenverhältnis beobachtet werden. Im Gegensatz zu J. Samoilow[5]) habe ich nicht nur {210}, sondern auch {310},

1) (16.1.0) : (1.16.0) würde 82° 51′ ergeben. L. W.

2) Zwischen 31° 48′ und 34° 40′ liegen noch andere Spaltbilder.

3) Unter den schwachen Reflexen zwischen 12° 58′ und 9° 48′ sind diejenigen bei 10° verhältnismäßig hell.

4) Eine weitere, zur Zonenachse unter 45° gestreifte Fläche ergab zwei schwache Reflexe und hat von (410) einen Winkelabstand von 60° 46′—59° 52′. (3.10.0) würde 59° 29′ verlangen.

5) J. Samoilow, Mineralogie der Ganglagerstätten des Nagolny-Höhenzuges (Materialien f. d. Geologie Rußlands, 1906, Bd. XXVII).

{720} und {10.3.0} gefunden. Zu Messungen sind die Kristalle wenig geeignet, weil sie nicht mehr frisch sind und stark an der Quarzmasse festhaften.

Markasit.

Markasit von Kurji, Kreis Kamyschlow, Gouv. Perm. Die geologischen Lagerungsverhältnisse dieses Fundortes hat M. O. Clerc[1]) näher beschrieben. Darnach findet sich das Mineral in den oberen Horizonten eines blauen, plastischen, die sog. »Opoken« (russisch Opoka = graues Gestein, in unserem Falle mit ca. 81% SiO_2 und $7\frac{1}{2}$% Al_2O_3, das in verwittertem Zustand kreideähnlich ist) bedeckenden Tones von tertiärem Alter und bildet platte, ovale, selten verästelte Konkretionen, deren Größe zwischen 1,5 und 10,5 cm schwankt. Wo der Ton stark erodiert ist, füllen die Konkretionen die Betten der kleineren Flüsse. Je zwei Belegstücke werden in der mineralogischen Sammlung des Donschen Veterinärinstitutes (Nr. 15 und 16) und im mineralogischen Kabinett des Donschen Polytechnikums (52—571 und 52—572) aufbewahrt. Nr. 16 zeigt kammkiesartige, die drei andern pseudooktaedrische Kristalle. Die vier Stufen sollen hier im einzelnen besprochen werden.

Nr. 15 (5—6 cm im Durchmesser) ist stark verästelt. An den Enden der Äste sitzen die $\frac{1}{2}$ cm großen Kristalle, deren Farbe einen ausgesprochenen Stich ins Graue erkennen läßt, während zwischen den Ästen die Reste eines Gesteins zu sehen sind, das grauem Mergel oder unreiner Kreide ähnelt, in Säure nicht aufbraust und mit Wasser einen Teig gibt (Opoken). Deutliche Spuren einer allerdings schwachen Abrollung lassen vermuten, daß alle diese Markasitkonkretionen von alluvialen Ablagerungen herstammen, und daß die Opoken nur eine zufällige, ihnen fremde Substanz seien.

Die »oktaedrische« Ausbildung ist durch das Auftreten von {011} und eines Prismas $\{h0l\}$ bedingt. Die Ecken sind durch kleine Flächen von {001} und {110} abgestumpft. Die Pseudooktaederflächen sind warzig oder nach innen vertieft, wobei den Kanten entlang ein glänzender Saum verläuft. Aus den Vertiefungen ragen kleinere Kristalle mit parallel gestellten Flächen inselartig heraus. Die Kanten können, ähnlich wie bei Diamantzwillingen, durch Furchen ersetzt sein.

Die Messungen liefern natürlich höchst variable Werte. Die Fehlergrenzen können einige Grade betragen. Schimmermessungen sind manchmal nicht zu umgehen. An drei besseren Kristallen erhielt ich für den Winkel $\{h0l\}:\{011\}$ die Werte

$$67°57'; 67°35'; 69°38'; 66°30'; 66°20'; 66°47' \text{ (Mittel} = 67°28'),$$

während sich der Winkel

1) M. O. Clerc, Bull. du Comité géolog., Pétrograd, vol. XXXVIII, no. 4, 1914.

$$(011):(0\bar{1}1) = 107^\circ\ 4' \text{ bzw. } 102^\circ\ 7'$$
$$(h0l):(\bar{h}0l)^{1)} = 94^\circ 30' \text{ bzw. } 96^\circ 16'$$

ergab. Die Unsicherheit ist mit Rücksicht auf die von A. Gehmacher[2]) gemessenen Winkel ohne weiteres verständlich.

Die Konkretion 62—571 (5 × 6 × 7 cm) besteht aus einem dichten, ungewandelten Kern (Leberkies) und einer 2—2½ cm dicken Schale, die von oktaedrischen Kristallen gebildet wird. Die Verästelung ist weniger ausgeprägt wie bei Nr. 15. Auch sind keine Anzeichen eines eventuellen Transportes vorhanden. Die oktaedrischen Kriställchen, die man am Kern mit der Lupe bemerken kann, sind wegen der warzigen Flächenbeschaffenheit für Messungen weniger geeignet. Immerhin konnte ich an einer, aus der Masse hervorragenden »Oktaederecke« folgende Werte ermitteln:

	1. Messung	2. Messung
1. Winkel	106°25′	105°26′
2. Winkel	104°43′	102°58′

Hierbei spiegelten nur die unmittelbar an die Ecke anstoßenden Flächenteile. Die Ecke selber ist durch eine kleine, matte {001}-Fläche abgestumpft. Für die gegenseitige Neigung der Pseudooktaederflächen fand ich an drei Kanten

$$68^\circ 28';\ 67^\circ 37';\ 69^\circ 42' \text{ (Mittel} = 68^\circ 36').$$

Typisch ist, daß ein scheinbar gut ausgebildeter Kristall Reflexe ergab, die in einem Fall eine Breite von 5° 6′, in einem andern sogar 7° 20′ erreichten.

An der etwas unregelmäßig geformten und durch eine Einschnürung in zwei Hauptteile getrennten Konkretion 62—572 sind die Kristallenden der Rinde mehrfach in den dichten Leberkieskern eingewachsen und beweisen, daß sich die äußeren Teile des Kernes erst in einer späteren Periode der Konkretionsbildung abgesetzt haben. Die oktaedrischen Kristalle, welche etwas kleiner sind wie die der vorhergehenden Stufe, sind gelegentlich nach {110} verzwillingt. Messungen wurden keine gemacht.

---

1) Soweit mir ersichtlich ist, wird für Markasit ein einziges makrodiagonales Prisma angegeben — {101}. Nach A. Sadebeck ist der Winkel (101) : ($\bar{1}$01) = 115° 52′. Hiermit lassen sich diese Messungen Tschirwinskys in keiner Weise vereinbaren, sie führen im Gegenteil eher auf Vizinalen der Form {203}, die zwischen (203) und ($\bar{2}$03) einen Winkel von 93°34′ erfordert. 96°16′ paßte sehr genau zu {7.0.10}. L. W.

2) A. Gehmacher, Morphologische Studien am Markasit. Diese Zeitschr. **13**, 242—262. Wenn P. Tschirwinsky in seinem Manuskript Gehmachers Winkel von 109°37′—104°37′ zum Vergleich heranzieht und mit ihrer Differenz von 5° argumentiert, so ist zu beachten, daß Gehmacher gar nicht die Winkel zwischen den Vizinalen von (011) und (0$\bar{1}$1) ein und desselben Individuums gemessen hat, sondern die Winkel, die diese Flächen an zwei durch Zwillingsbildung verbundenen Individuen einschließen. L. W.

Die kammkiesartigen, 3—6 mm großen Kristalle der Stufe Nr. 16 sind äußerst schwierig zu deuten. Anscheinend handelt es sich um polysynthetische Zwillingsverwachsungen nach $\{110\}$, wobei die Zwillingsflächen zueinander etwas geneigt sind. Übergänge führen zum oktaedrischen Typus. Der Winkel zwischen den stärkstentwickelten Flächen wurde an zwei besseren Kristallen zu 92° 10′ bzw. 86° 28′ ermittelt. Auf der einen Seite sind die Kristalle grau, auf der anderen speisgelb.

III. Sauerstoffverbindungen der Elemente.

Eisenglanz.

1. Eisenglanz von Syssert, Ural. Die Eisenglanzkristalle der goldführenden Seifen aus dem Kreis Syssert (Fluß Kamenka, sechs Werst von der Sysserthütte) sind schon mehrfach beschrieben worden. N. Kokscharow[1]) erwähnt die Kombination *re*, Groth[2]) *re* und *cre* (tafelig) evtl. mit $\psi\{12\bar{3}5\}$ und C. Baerwald[3]) *nrec* mit $\eta\{\bar{1}011\}$. Die von mir gemessenen Kristalle hat M. O. Clerc (Uralisches Museum in Ekaterinburg) der mineralogischen Sammlung des Donschen Veterinärinstitutes vermittelt.

Der erste Kristall, wohl ausgebildet und 0,1590 g schwer, mißt nach den Nebenachsen 6, nach der Hauptachse 4 mm und ist eine Kombination von *r* und *e*. Die Basis ist nur am einen Ende entwickelt (4 mm). Das Ganze stellt eine deutliche Verwachsung zweier Individuen mit parallel gestellten Achsen dar.

	Kanten	Grenzen	$a:c$
$r(10\bar{1}1):(\bar{1}101) = 94°\ 0'$	2	—	1 : 1,3655
$(10\bar{1}\bar{2}) = 95°34'$	2	95° 15′—95° 52′	—
$(01\bar{1}2) = 47°\ 0'$	2	47° 0′—47° 1′	—
$(0001) = 56°19'$	1	—	—
$e(01\bar{1}2):(\bar{1}012) = 64°52'$	2	64° 47′—64° 57′	1 : 1,3661
$(0001) = 38°23'$	1	—	—

Der zweite Kristall, etwas größer, aber weniger gleichmäßig entwickelt wie der erste, hat einen horizontalen Durchmesser von 8—9 mm und einen vertikalen von 5 (Gewicht = 0,4760 g). Von den beiden Rhomboedern, deren Streifung mit bloßem Auge erkennbar ist, tritt das negative verhältnismäßig stärker zurück. Die Basis ist an beiden Enden vorhanden, aber ganz uneben und mit Vertiefungen bedeckt.

	Kanten	Grenzen
$(10\bar{1}1):(01\bar{1}\bar{1}) = 86°\ 9'$	2	85° 58′—86° 20′
$(01\bar{1}2) = 46°53'$	2	46° 49′—46° 56′

---

1) N. Kokscharow, Mineralogie Rußlands, 1853, I, S. 9, 13.
2) P. Groth, Min. Sammlung Straßburg, 1878.
3) C. Baerwald, diese Zeitschr. 1883, 7, 173.

Ein dritter Kristall, ohne Basis, 0,1645 g schwer, ähnelt dem ersten.

$$01\bar{1}2 : \bar{1}012 = 64^\circ 54'.$$

Am vierten, ringsum ausgebildeten Kristall (5 mm Durchmesser) herrschen *r* und *e* vor. Von diesen Formen sind am einen Ende beide ungefähr im Gleichgewicht, am andern ist *r* viel stärker entwickelt. Als schmale, rechteckige Streifen treten noch $d\{02\bar{2}1\}$ und $n\{22\bar{4}3\}$ auf.

	Kanten	Grenzen
$(10\bar{1}1) : (\bar{1}101) = 94^\circ\ 7'$	3	94°23'—93°56'
$(02\bar{2}1) : (22\bar{4}3) = 29^\circ 27'$	2	29°16'—29°38'
$(01\bar{1}2) = 34^\circ 36'$	2	34°36'—35° 2'

2. Eisenglanz von Achtala, Kreis Bortschala, Gouv. Tiflis. Schuppigen bis blättrigen Eisenglanz fand ich im Gebirgszuge nördlich vom Aramjantzschen Landhause und westlich vom Kloster Achtala, am Abhang der andern Bergkette. Er findet sich in Nestern, feinen Einsprengungen und Adern im quarzfreien Porphyrit (Paläoandesit). Die Blättchen sind im allgemeinen nur 1—2 mm groß; Durchmesser von 0,5—1 mm sind Ausnahmefälle[1]). Unter dem Mikroskop scheinen sie mit rotbrauner Farbe durch. Eine Analyse von N. A. Orlow ergab 99,11 % Fe_2O_3.

Der Porphyrit ist grünlichschwarz, selten dunkelviolett und hat Feldspateinsprenglinge von 1—2 mm Größe. Kleine Mandeln sind mit Calcit erfüllt. Im Dünnschliff sind in der Grundmasse Oligoklas-Mikrolithe erkennbar. Der Kieselsäuregehalt der zonar gebauten Einsprenglinge nähert sich nach außen dem des Oligoklas. Der Kern ist basischer und hat sich in Chlorit und Calcit verwandelt. Hier und da sieht man in der Grundmasse und in kleinen Mandelräumen sekundären, z. T. faserigen Quarz.

Quarz.

1. Bergkristalle aus dem Dongebiet. Gänge und Adern von weißem, dichtem Quarz sind in den Karbonablagerungen des Dongebietes eine ganz gewöhnliche Erscheinung. Dagegen ist der Bergkristall bisher nur vom Nagolny-Höhenzug bekannt und beschrieben worden[2]). Erst in den ganz letzten Jahren haben verschiedene Studenten des Donschen Polytechnikums bei der Stanitza Kamenskaja, bei Alexandrowsky-Gruschewsky und im Flußgebiet des Mokry Kertschik neue Fundstellen aufgespürt. Von Interesse ist besonders der letztgenannte Fundort, wo Stud. S. K. Akentjew[3]) bis 15 cm große Kristalle gesammelt hat. Leider gingen sie beim

1) Ad. Oehrn, Materialien f. d. Geologie d. Kaukasus, Ser. 3, Buch 7, 1909, hat für die Eisenerze der Tschatachlagerstätte (Kreis Bortschala) ähnliche Verhältnisse beobachtet. Vergleiche auch K. Bogdanowicz, Eisenerze Rußlands, Petersburg 1911, S. 219/220.

2) J. Samoilow, Mineralogie der Ganglagerstätten des Nagolni-Höhenzuges. Materialien für die Geologie Rußlands, Bd. XXIII, S. 149—169 (1908).

3) S. K. Akentjew, Geolog. Beobachtungen im nördlichen Donetzbecken. Ann. de l'Inst. Polyt. du Don, 1914, Bd. III, Abt. 2, S. 69—72.

Versand verloren, so daß mir nur eine einzige Druse mit 1—2 cm langen Kristallen zukam. Diese Kristalle sind säulig entwickelt, zeigen die beiden Rhomboeder $\{10\bar{1}1\}$ und $\{01\bar{1}1\}$ in verschiedener Größe, haben auch horizontal gestreifte Prismenflächen, weisen aber keine Trapezoederflächen auf. Von der erstgenannten Fundstelle (bei der Eisenbahnstation Lichaja) hat Stud. G. W. Ssawitschew auch einen eigentümlichen karbonischen Sandstein mitgebracht, in welchem sich unter dem Mikroskop Bruchstücke der andesitischen (porphyritischen) Lava und ziemlich große Schnitte sekundären, reinen Quarzes gefunden haben. Dieser Quarz schließt wurmförmige Bildungen ein, die denjenigen des Prochlorites im Bergkristall des Kasbek [1]) ähnlich sind.

Die Quarzgänge des Dongebietes verdienten hinsichtlich ihres Streichens und Fallens wie auch wegen ihrer Mächtigkeit, ihres kristallinen Gefüges und ihrer Ausbildungsart eine viel größere Beachtung. Den Geologen müßten sie die Orientierung in der Tektonik des Donetz-Karbons erleichtern. Je stärker nämlich diese Gänge entwickelt sind, je zahlreichere Bruchstücke weißen Quarzes auf den Halden und Feldern zerstreut liegen, umso stärker muß die Tektonik des Ortes durch Verwerfungen und Überschiebungen gestört sein. Ganz besonders trifft dies für die Umgebung von Nagolnoje (Erzgänge!) zu. Auch der Umkreis der Stanitza Kamenskaja ist tektonisch sehr gestört; und da bei Gruschewsk neuerdings Porphyrite entdeckt worden sind, so ist es nicht ausgeschlossen, daß solche bei Kamenskaja ebenfalls vorhanden sind.

2. Neugebildeter Quarz aus dem normalen Karbonatgestein Südrußlands [2]). Unter diesem Titel sollen einige Funde neugebildeter Quarzkriställchen aus dem nicht metamorphosierten Kalkstein Südrußlands beschrieben werden. Es sind also nicht die bald da, bald dort erkennbaren [3]) Verkieselungen im Karbonatgestein, die hier in Betracht fallen, es handelt sich vielmehr um frei ausgebildete mikroskopische Quarzkristalle, die sich in den anscheinend ganz normalen, sedimentären Kalksteinen finden. Untersucht wurden Kalksteine vom Fluß Arpatschai (Gouv. Eriwan, Transkaukasien) (unteres Karbon) und von folgenden im Donetzbecken gelegenen Lokalitäten: Umgegend der Eisenbahnstation Weliki-Anadol (Karbon), Stanitza Novotroizkaja (Devono-Karbon), Belaja Kalitwa (Permo-Karbon), Khutor Scharapkin bei der Station Rowenki (mittleres Karbon) und vom Fluß Kalmius (unteres Karbon).

Die einzelnen Probestücke wurden mit verdünnter Salzsäure bis zum vollen Aufhören der Blasenbildung behandelt. Hierbei war manchmal ein

---

1) Vgl. darüber L. L. Iwanow, Calcit, Quarz und Prochlorit des Kaukasus. Bull. de l'Acad. des Sc., Pétrogr. 1916, 628.

2) Diese Arbeit ist unter meiner Leitung im Jahre 1916 von G. S. Babukow ausgeführt worden. Ich hoffte, daß auch neugebildete Feldspatkristalle gefunden würden. Es sind aber nur einige Quarzkriställchen entdeckt worden. Derartige Fälle sind, obwohl sie ziemlich selten sind, mehrfach bekannt geworden. Näheres darüber siehe bei F. Zirkel, Lehrbuch der Petrographie, Leipzig 1894, Bd. III, S. 450 u. 463.

3) In solchen Fällen bilden sich besonders Chalcedonkonkretionen, wie z. B. im Kalkstein des Kreidesystems von Kislowodsk (Kaukasus).

eigenartiger, auf organische Beimengungen (und H_2S?) hinweisender Geruch wahrnehmbar. Die Dolomitisierung ist gering, wie der geringe Mg-Gehalt und die leichte Löslichkeit in der kalten, verdünnten Salzsäure beweisen. — Der unlösliche Rückstand wurde 3—4 Stunden gewaschen, bis er völlig weiß und frei war von beigemengten Tonpartikeln oder organischen Substanzen, und wurde dann durch Schlemmung in drei Fraktionen zerteilt. Die erste stellte den in 1—2 Minuten gebildeten Absatz dar; die zweite bestand aus Teilchen, welche aus der abgegossenen Flüssigkeit in einer Stunde niedergesunken waren, und die dritte umfaßte den Bodensatz der zurückgebliebenen Flüssigkeit, nachdem diese zehn Stunden ruhig dagestanden hatte.

Die Untersuchung der Pulverpräparate, die des Reliefs wegen nicht mit Kanadabalsam gemacht wurden, zeigte, daß die Kalksteine der beiden ersten und des letzten der oben genannten Orte sekundär gebildeten Quarz enthielten. Die Kombination von $\{10\bar{1}0\}$ (gut entwickelt) mit $\{10\bar{1}1\}$ und $\{01\bar{1}1\}$ ließ den Quarz sogleich erkennen. Ebenso die optischen Eigenschaften (Charakter der Hauptzone, Lichtbrechung, gerade Auslöschung).

Um aber jede Verwechslung mit Feldspat, nach dem ja eigentlich gefahndet wurde, völlig auszuschließen, wurde das Pulver mikrochemisch zuerst mit Schwefel- und Flußsäure erwärmt und dann das mit Wasser befeuchtete Residuum mit Platinchlorid auf Kalium bzw. mit konzentriertem Uranylacetat auf Natrium geprüft. Das Resultat war negativ.

Die Kristalle sind einfach oder verwachsen und schließen, namentlich die größeren, dunkle Partikel unbekannter Natur ein.

Präparat Nr. 1. Das Stück stammt von der Mündung des Flusses Arpatschai. Der Kalkstein, der von Frech und Arthaber[1]) sowie von K. J. Lissizyn[2]) erwähnt wird, ist nach letzterem zum untern Karbon zu rechnen (Dibunophyllum-Zone, Visé-Stufe). Die Größen- und Mengenmessungen ergaben folgende Zahlen:

Länge, 10^{-2} mm	1	1,5	2	3	4	5	5	6	7
Breite, 10^{-2} mm	0,5	1	1	2	2	2	3	2	2
1. Fraktion, %	9	—	15	20	30	14	—	6	6
2. Fraktion, %	5	15	20	30	15	8	2	3	2

Präparat Nr. 2. Kalkstein aus der Umgegend von Weliki-Anadol[3]).

Länge	1	2	3	3	4	5	6	7	8	9	10	10	11
Breite	0,5	1	1	2	2	2	2	2	3	3	3	4	3
1. Fraktion	—	8	—	12	15	22	15	12	7	5	—	3	1
2. Fraktion	11	17	3	18	20	11	8	5	3	3	1	—	—

1) Frech und Arthaber, Über das Paläozoikum in Hocharmenien und Persien. Beiträge zur Paläontologie und Geologie Österreich-Ungarns und des Orients. Bd. XII, Wien 1900.

2) K. J. Lissizyn, Über Unterkarbonablagerungen an der Arpatschaimündung (Gouv. Eriwan). Ann. géol. et minér. de la Russie, XV, 2, 3.

3) Vgl. N. J. Lebedew, Bull. du Comité géol., Petersbourg 1893.

Präparat Nr. 3. Kalkstein vom Kalmiusufer (unteres Karbon).

Länge	2	3	3	4	5	6	7	7	8	9	10	11	12
Breite	1	1	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
1. Fraktion	3	—	3	2	3	2	2	—	5	3	4	—	7
2. Fraktion	7	5	—	5	4	—	—	5	8	—	11	15	12

Länge	12	13	14	14	15	16	18	19	20	22	25
Breite	4	4	3	4	3	4	4	5	5	5	7
1. Fraktion	6	8	—	4	1	8	9	12	8	7	3
2. Fraktion	—	—	11	—	6	5	4	—	2	—	—

3. Quarz und Chalcedon vom Kara-Dagh, Krim. Im Kara-Dagh[1]) sind Quarz und Chalcedon[2]) in Sekretionen, Adern und Geoden als thermale Bildungen sehr verbreitet. Der eruptiven Gesteinsserie sind sie besonders eigen, aber auch in Tonschiefern zu treffen. In den stark quarzitisierten Gesteinen der Swjataja Gora, dem Hauptgipfel des Kara-Dagh, erfüllt der Quarz die kleinen Risse und Mandeln. Magmatischen Quarz habe ich in dacitischer Lava entdeckt[3]). Nach A. M. Zaizew[4]) und einer privaten Mitteilung von S. P. Popow kommt in den Geoden des Andesits von Sjuri-Kaja am Tepsen blaßfarbiger Amethyst vor. Belegstücke sind z. B. im mineralogischen Institut der Moskauer Universität und im Museum der Taurischen Landschaft zu sehen. Auch Karneol findet sich, besonders am Meeresstrand. Klastischer Quarz von hohem Alter kommt namentlich in Sandsteinen, Konglomeraten, Tonschiefern und Kalksteinen vor. In den Konglomeraten der Juraformation ist auch sekundärer Quarz zu treffen. Er unterscheidet sich durch die Einschlüsse (Flüssigkeit, zuweilen auch Zirkon, Biotit, Rutil usw.) vom Gangquarz, der in den Geoden nicht selten schöne und große Kristalle bildet. Sie sind bald farblos (Bergkristall), bald gelb, weiß und grün gefärbt. Bei den Grundbesitzern Junge habe ich Kriställchen gesehen, die nach der Vertikalachse verzwillingt waren. An einem ließen sich außer der gewöhnlichen Kombination des Prismas mit den beiden Rhomboedern noch die Flächen der trigonalen Bipyramide erkennen. S. P. Popow erwähnt sehr interessante Quarze ohne Prismenflächen, hat aber die nähere Untersuchung auf später verschoben. Seiner

1) Vgl. P. Dwoitschenko, Die Mineralien der Krim. Mém. de la Soc. Taurique des Nat. et des Amat. de la Nature, IV, 1914, p. 72—77.

2) Über die Ansicht, Chalcedon stelle nur eine Abart von Quarz dar, vgl. z. B. W. Timofejew, Die Chalcedone der Insel Suisari. Travaux de la Soc. des Nat. de St. Pétersbourg, XXXV, 1911, p. 157—174; H. Hein, N. Jb., B. B. XXV (1908), p. 182; H. Leitmeier, C. Bl. f. Mineral., 1908, p. 1—32; W. Wetzel, C. Bl. f. Min., 1913; P. Gristschinsky, Mém. de la Soc. des Nat. de Kieff, XXIII, p. 114—126.

3) P. Tschirwinsky, Roches éruptives, brèches et tufs volcaniques de Kara-Dagh en Crimée. Bull. de l'Inst. Pol. du Don, 1916, V, 2.

4) A. M. Zaizew, Ann. géol. et minéral. de la Russie, 1910, p. 221.

privaten Mitteilung verdanke ich übrigens auch die Nachricht, daß im Kara-Dagh Perimorphosen von Quarz nach Calcit gefunden wurden. Aus meiner Sammlung verdient eine Stufe von Bergkristallen aus Sjuri-Kaja einige Beachtung. Die bis 5 cm langen Kristalle sind nämlich ganz eigenartig. Ein parallel der Hauptachse gelegter Dünnschliff zeigt unter dem Mikroskop im zentralen Teil zahlreiche Einschlüsse; an der Peripherie fehlen sie fast gänzlich. Die Grenze zwischen der inneren und äußeren Zone ist meistens gut ausgeprägt, verläuft aber nicht immer geradlinig. Im »distalen« Teil ist eine Lamelle von Datolith eingeschlossen. Andere Stufen, bei denen Quarz ebenfalls mit Datolith zusammen vorkommt, weisen darauf hin, daß die Quarzsubstanz in der Hauptsache später als der Datolith gebildet wurde.

Chalcedon trifft man im Kara-Dagh sowohl in den Ergußgesteinen als auch in deren Breccien. Er ist zumeist bläulich oder weißlich, selten gelb oder rot. Oft ist er mit anderen Mineralien vermengt oder bildet Pseudomorphosen nach Plagioklas usw. Zuweilen ist auch Moosachat zu sehen. Dwoitschenko erwähnt Karneol, Plasma, Heliotrop und Quarzglaskopf als Abarten von Chalcedon und Onyx, Sardonyx, Karneolonyx, verschiedene Arten von Jaspis, Hornstein usw. als Varietäten von Achat.

Es sei gestattet, hier die Beschreibung zweier Dünnschliffe von Chalcedon aus dem Kara-Dagh anzufügen. Nr. 31, II ist nördlich der »Säule« bei Giaur Bach genommen, wo Chalcedon in der Bergkette einen Gang bildet; der andere, Nr. 52, I, entstammt einer riesigen Decke beim Dorfe Otuzy[1]). Schliff Nr. 31 ist senkrecht zur Krustifikation des Achat-Chalcedon getroffen. Im gewöhnlichen Lichte zeigt er auf durchsichtigem Feld einige gewundene Bänder (Konkretionsbildung); im polarisierten Licht treten einzelne Schichtchen, die wegen der Umkristallisation nicht mehr mit der ursprünglichen Krustifikation zusammenfallen, deutlich hervor. Bänder aus Quarzkörnern wechsellagern mit faserigem oder sphärolithischem Chalcedon. Opal[2]) hat sich nirgends erhalten. Die Chalcedonbüschel haften an den Quarzkörnern und zerfallen zuweilen in eine Serie kleinerer Glieder, die nach Verlust der Faserigkeit von den eigentlichen Quarzkörnern, die ihnen als Grundlage dienen[3]), nicht mehr zu unterscheiden sind. Die Chalcedonbüschel einer Schicht sind alle gleich; in verschiedenen Schichten haben sie aber verschiedene Größe. Die Dicke der Bänder schwankt zwischen 0,02 und 1,9 mm. Die Büschel höheren Ranges, d. h. Serien kleiner Büschel, die sich demselben Zentrum anschließen, werden bei ihrer seitlichen Ausbildung von den Nachbarn zusammengedrängt.

---

1) Eine schematische Zeichnung der Decke findet sich bei Lagorio, Guide des exc. du VII. Congrès géologique etc., 1897, XXXI, Fig. 3.

2) Oftmals ist auf den Opal des Kara-Dagh verwiesen worden (z. B. Dwoitschenko, l. c.). In den meisten Fällen dürfte man wohl Chalcedon irrtümlich für Opal angesehen haben. Die Frage bedarf jedenfalls einer weiteren systematischen Untersuchung.

3) Vgl. E. Kalkowsky, Die Verkieselung der Gesteine in der nördlichen Kalagari. Sitzb. u. Abh. d. naturw. Gesellsch. Isis in Dresden, 1901; V. Dubiansky, Über den Sandstein aus dem Bezirk Owrutsch. Mém. de la Soc. Nat. de Kieff, 1905, XX, p. 108. Eine Mikrostruktur des faserigen Gangquarzes zeigen auch Fig. C, Taf. XVII u. Fig. A, Taf. XVIII bei Lindgren and Randsome, U. S. G. Survey, Washington 1906.

Im polarisierten Licht ist das deutlich zu sehen. — Im Schliff Nr. 52 ist auch der mit Chalcedon verwachsene Dacit (mit perlitischer Absonderung) getroffen. Die Struktur ist ähnlich wie soeben. Am äußeren Teile des Schliffes zeigen die Büschel eine sehr niedrige Interferenzfarbe (stahlgrau), weil die Schnittfläche zur optischen Achse fast senkrecht steht; an anderen Stellen des Schliffes wird das Gelb erster Ordnung erreicht. Die Grenze zwischen beiden ist sehr scharf. Auch kann man sehen, wie diese Sphärolithe einen runden Kern von Quarzkörnern umschließen, oder wie sie sich an Biotitfetzen, Magnetitkörner und andere Bruchstücke des Nebengesteins festhaften. Der faserige Chalcedon ist schraubenförmig gewunden und läßt sich in der Kompliziertheit des Aufbaues demjenigen vergleichen, den wir durch die Arbeiten von Michel Lévy und Munier Chalmas (Bull. Soc. Min. 1892, XV), A. Karpinsky (Verhandl. d. russ. miner. Gesellsch. zu Petersb., XLII, S. 29—36), A. Lacroix (Minéral. de la France, III, p. 125, 131), W. Timofejew (l. c.) u. a. kennen gelernt haben.

Als große Seltenheit trifft man am Strande in den farbigen Kieselsteinen Chalcedon-Versteinerungen von Ammoniten. Der Dünnschliff durch eine solche Verkieselung zeigt im polarisierten Licht ein reizendes Bild. Die aus Calcit bestehenden Septen sind intakt geblieben, die Chalcedon-Substanz hat nur die Kammern ausgefüllt. In den größeren Kammern hebt sich der Chalcedon, der unmittelbar an die Wände angrenzt, deutlich ab vom Chalcedon, der den freigebliebenen inneren Raum erfüllt. Ersterer ist farblos, letzterer schwach rauchfarbig. Die kleineren Kammern enthalten nur Wandchalcedon.

Eine neue Analyse des porzellanartigen Chalcedon-Opal vom Kara-Dagh ergab 97,80% SiO_2 und 0,47% H_2O. Im Dünnschliff erscheint die Substanz strukturlos und wasserklar durchsichtig. Flüssigkeitseinschlüsse sind in beschränkter Menge vorhanden. Die Doppelbrechung ist so schwach, daß sie nur mit dem Gipsblättchen wahrnehmbar ist. Unregelmäßig begrenzte Felder einfacher und doppelter Lichtbrechung wechseln miteinander ab.

4. Mehlige Kieselsäure vom Eisenberge bei Pjätigorsk (Kaukasus). Weiße, mehlige Kieselsäure ist verschiedenenorts am nordwestlichen Abhang des Eisenberges (Želesnaja Gora) in ziemlich großer Menge zu treffen. Genetisch leitet sie sich vom Bestaunit (Trachyliparit) her.

An dieser Stelle sind Quarz- und Biotiteinsprenglinge mit bloßem Auge nicht sichtbar. Doch ist schon den älteren Forschern das häufige Vorkommen von Steatit (oder eines andern chloritähnlichen Minerals) aufgefallen. Man betrachtet diese Bildungen meistens als Pseudomorphosen nach Biotit, wiewohl sie viel größer sind als die im Trachyliparit gewöhnlich vorhandenen Biotitkriställchen. Unter dem Mikroskop zeigt die kreideartige Substanz wenig Charakteristisches: man sieht Myriaden kleinster, unter sich verwachsener Blättchen, die optisch isotrop zu sein scheinen, und bei sehr starker Vergrößerung kann man hie und da auch äußerst kleine Nadeln finden mit gerader Auslöschung und optisch positiver Hauptzone. Die Analyse von N. A. Orlow ergab:

93,24 SiO_2, 2,66 Al_2O_3, 1,83 H_2O, 1,58 $CaCO_3$.

5. Kieselgur aus dem Kreise Akhalzych, Gouv. Tiflis.

Sowohl vom praktischen wie auch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus bieten die mächtigen Kieselgur-Ablagerungen im Kreise Akhalzych viel Interessantes. Sie sind

von H. Abich[1]), N. Lebedew[2]), P. Winogradow-Nikitin[3]) und einigen andern beschrieben worden. Trotzdem sind sie im Ausland nur wenig bekannt (vgl. z. B. Hintze, Handb. d. Min., Bd. I, 1510). In der Tschachrialis-Chewie-Schlucht (südl. von Akhalzych, in 3½ km Entfernung von den Urawely-Thermen) und am östlichen Abhange des Berges Ulwa tritt das Lager mit über 10 m Mächtigkeit auf die Länge von mehr als 1 km zutage. Auf dem Berge scheint es in der Höhe von etwa 400 m auszukeilen. Die Tripelablagerungen sind von sandigen und mergeligen Schichtgesteinen, und weiter oben von Eruptivgesteinen bedeckt. Im ganzen sind sie dem Tertiär zuzurechnen. Besonders reine Horizonte haben weißes, kreideartiges Aussehen, erdigen Bruch und wenig merkbare Schieferung. In der Kieselgur sind manchmal feine Abdrücke von Fischskeletten, Blättern (nach Palibin Flora des Untermiozän) und verkieselten Knochen zu treffen. Ausgebeutet wird fast ausschließlich die reinste Abart des Tripels, deren Zusammensetzung durch folgende Analysen veranschaulicht werden kann.

	I	II	III	IV
SiO_2	93,2	92,88	89,60	87,25
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	1,2	1,29	Sp.	2,00
CaO	1,1	—	0,05	—
MgO	Sp.	—	—	—
Glühverlust	4,4	5,75	10,30	10,75
	99,9	99,92	99,95	100,00

Andere Abarten der Kieselgur sind mit Tonpartikeln vermengt und durch Eisenoxydhydrate gefärbt. Zwei Analysen ergaben

SiO_2	59,30
Al_2O_3	8,20
Fe_2O_3	10,24
CaO	2,73
MgO	0,36
H_2O	14,40
CO_2	nicht bestimmt
	95,23

SiO_2	75,47
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	16,88
$CaCO_3$	0,22
Glühverlust	7,34
	99,91

An einer Probe[4]) (1,4706 g) der rein weißen kaukasischen Kieselgur habe ich folgenden Wasserverlust bei 120° festgestellt:

nach 2 Stunden	4,16%	
wieder nach 1 Stunde	4,60%	(total)
»	4,67%	
»	5,30%	
»	5,56%	
Glühverlust derselben Einwage nach 6 Stunden	9,56%	
do. nach einer weiteren Stunde	9,77%	

1) H. Abich, Geologie des armenischen Hochlandes, Osthälfte.

2) N. Lebedew, Le gisement de silice farineuse situé au districte d'Akhalzikh, Gouv. de Tiflis. Mat. pour la géol. de Caucase, 3. série, livr. 2, Tiflis 1899.

3) P. Winogradow-Nikitin, Die Akhalzycher Kieselgur und ihre Fossilien. Nachr. der Kaukas. Abt. der Russ. Geogr. Gesellsch., Bd. XXII, 1913, Tiflis. Siehe auch M. E. Janischewsky, Produzierende Kräfte Rußlands, Bd. IV, Lief. 29 (26 pp.), Petrograd 1919.

4) Die Stufe hatte einige Jahre im trockenen Laboratoriumsraum gelegen. Die Wasserbestimmung erfolgte im Oktober 1920 bei trockenem Wetter und 12° Zimmertemperatur.

Bei Behandlung mit Salzsäure läßt sich nicht das geringste Aufbrausen wahrnehmen. Zur Prüfung auf organische Substanzen wurde die Probe mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Es fand keine Schwärzung statt: die Stücke sahen zwar etwas gelblichgrau aus, aber diese Farbe erscheint auch dann, wenn die Probe mit reinem Wasser übergossen wird. — Negativ verlief auch die Behandlung mit Benzin. In einem Achatmörser wurde die Kieselgur zu einem feinen Pulver zerrieben und dann im Probierglas lange Zeit mit Benzin geschüttelt. Beim Eingießen von Benzin wird die weiße Masse, welche kolloidales Gefüge hat und an frisch gefällte Kieselsäure erinnert, sofort gelblichgrau. Nach kurzem Stehen verdichtet sich das käsige Präzipitat, und obenauf sammelt sich die klare, farblose Flüssigkeit. Abfiltriert und auf dem Wasserbad abgedampft zeigt aber das Benzin keine Spur eines bituminösen Rückstandes. — Die dritte Prüfung wurde mit Ätzkalilösung vorgenommen. Beim Erhitzen löste sich die Probe auf und bildete eine schmutzig-trübe Flüssigkeit. Gleichzeitig sah man, wie auf den nicht gelösten Partikeln papierdünne Lagen von gelblichgrauer Farbe hervortraten[1]). Demzufolge wäre die Anwesenheit humusartiger Stoffe in der Kieselgur einerseits möglich, anderseits aber wegen des Verhaltens zu Schwefelsäure doch wieder fraglich.

Zirkon.

Zirkon aus Mariupolit bei Sretenka, Kreis Mariupol, Gouv. Ekaterinoslaw.

Zirkon (Auerbachit) von diesem Fundort ist schon mehrfach von Hermann, Auerbach, N. Kokscharow, Eremejew, Morozewicz) untersucht worden. Gleichwohl schien es mir erwünscht zu sein, das Achsenverhältnis auf Grund neuer Messungen festzustellen. Auch neue chemische Analysen (besonders zur Bestimmung der seltenen Erden) schienen mir notwendig. Dieser letztern Aufgabe hatte sich N. A. Orlow bereitwilligst unterzogen, starb aber, nachdem er 1914 mobilisiert war, kurz nach dem Kriege am Typhus, und die Ergebnisse seiner wohl zu Ende geführten Analysen sind leider nicht mehr zu beschaffen.

Das Material habe ich im Sommer 1916 an Ort und Stelle gesammelt. Die modellartig entwickelten Kristalle zeigen nur die einzige Form $P\{111\}$. Der größte Kristall mißt nach der Vertikalachse 1,2 cm.

Kristall 1 mißt nach der Vertikalachse 3 mm, scheint gut ausgebildet zu sein, liefert aber nur verschwommene Reflexe. An den acht Polkanten wurden folgende Winkel gemessen:

1. Zone	2. Zone	3. Zone	4. Zone	Mittel
56°40′	56°31′	57°8′	56°55′	56°49′00″
56°25′	57°0′	57°35′	56°18′	

1) Winogradow-Nikitin erwähnt a. a. O., daß Aufschlüsse verwitterter Kieselgur gut ausgeprägte dünnblättrige Struktur aufweisen.

Die beiden Randkantenzonen lieferten folgende Ergebnisse:

	1. Zone	2. Zone	Mittel
Kante	95° 1′	94°52′	
Ecke	84°51′ = 95° 9′	85° 9′ = 94°51′	94°59′45″
Kante	94°55′	95°11′	
Ecke	85°13′ = 94°47′	84°48′ = 95°12′	

An den andern Kristallen wurden nur die Randkanten gemessen. Die gefundenen Winkel seien hier samt den Größenangaben, Mittelwerten und Achsenverhältnissen tabellarisch zusammengestellt.

Nr.	Länge	Winkel an den Randkanten				Mittel	$a:c$
1	3	95°01′	94°55′	94°52′	95°11′	94°59′45″	1:0,64799
2	7	95 38	95 28	94 55	94 16	95 04 15	0,64715
3	4	95 02	94 50	94 52	95 39	95 05 45	0,64686
4[1]	6	95 46	94 55	95 05	94 49	95 08 45	0,64629
5	6	95 00	95 22	94 21	96 01	95 11 00	0,64587
6	5	95 14	95 32	95 07	94 56	95 12 15	0,64563
7	5	95 34	95 11	95 35	95 40	95 30 00	0,64229
8	8	95 33	95 34	95 44	95 13	95 31 00	0,64210
9[2]	4	95 26	95 25	95 40	95 34	95 31 15	0,64206
10	6	95 37	95 34	95 47	95 33	95 37 45	0,64084
Mittel	5,4	95°23′06″	95°16′36″	95°11′48″	95°17′12″	95°17′10,5″	1:0,64471±0,004

Als Achsenverhältnis nimmt Hintze das von Kupffer gegebene an:

$$a:c = 1:0{,}640373.$$

Hieraus berechnet sich $(111):(1\bar{1}1) = 56°40'26''$, während ich am Kristall 1 56°49′00″ gefunden habe. Diesem letztern Wert entspricht das Achsenverhältnis $a:c = 1:0{,}64308$ (aus den Randkanten wurde $a:c = 1:0{,}64799$ bestimmt). N. Kokscharow[3]) gibt für Auerbachit 94°39′19″ und 57°15′33″ an. Das spezifische Gewicht haben Hermann und Morozewicz zu 4,06 bzw. 4,2 bestimmt. Dem gegenüber habe ich auf hydrostatischem Wege einen viel niedrigeren Wert gefunden: einmal 3,967 bei 35° C und ein andermal 3,973 bei 27° C. Hierbei betrug die Einwage 31,7371 g (Kristalle und größere Bruchstücke). Nach dem Eintauchen der Kristalle wurde das Wasser zum Kochen gebracht, um die Luft zu vertreiben. Ich glaube, daß die Hauptursache dieser so niedrigen Werte für das spezifische Gewicht durch die von Morozewicz beschriebenen und abgebildeten Silicateinschlüsse bedingt ist.

1) Aus einer Pyramidenfläche ragen zwei eingewachsene Kriställchen (< 1 mm) heraus.

2) Hier liegt im Manuskript von Tschirwinsky ein kleines Versehen vor, indem 95°21′15″ als Mittelwert angegeben wird. Im Endwert des Achsenverhältnisses hatte das eine Änderung von kaum zwei Einheiten der vierten Dezimale zur Folge. L. W.

3) N. Kokscharow, Mat. f. Min. Rußlands, 1858, Bd. III, S. 168.

XX. Über die Konstitution der chemischen Substanzen im kristallisierten Zustande.

Von

A. Fock in Berlin.

Seitdem es möglich wurde, die Struktur der Kristalle experimentell zu ermitteln, sind nicht allein die älteren Auffassungen über den Begriff Kristallmolekül als hinfällig zu charakterisieren, sondern auch Existenz und Bedeutung der chemischen Moleküle selbst — für den kristallisierten Zustand — fragwürdig geworden. Die Grundlage der letzteren bildet bekanntlich die Avogadrosche Regel — und daneben kommt in Betracht das Gesetz der chemischen Massenwirkung, welches die durch Dissoziation bedingten Ausnahmen erst quantitativ erklärt.

Für die Erörterung der Frage nach der Konstitution der chemischen Substanzen im kristallisierten Zustande bildet demgemäß die Theorie der festen Lösung den besten Ausgangspunkt, denn die Avogadrosche Regel gilt ja gleicherweise für Lösungen wie für Gase.

Veranlassung zur Aufstellung jener Theorie waren für van't Hoff[1]) die zahlreichen Ausnahmefälle bei den Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode — und sie konnten bisher auf diesem Wege am besten erklärt werden.

Von Bakhuis Roozeboom[2]) wurde dann ein Jahr später dargetan, wie sich auf solcher Grundlage die Molekulargröße im kristallisierten Zustande ermitteln läßt; aber die in dieser Weise erhaltenen Resultate, welche meiner[3]) Ansicht nach dahin gingen, daß keine besonderen Kristallmoleküle existieren, und in der Regel chemische Moleküle und Kristallmoleküle als identisch anzusehen sind — fanden keine allgemeine Anerkennung.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 332 (1890).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 504 (1891).
3) Diese Zeitschr. **28**, 337—413 (1897).

Ein Hauptgrund für dieses Unterbleiben ist wohl zunächst in dem Umstande zu finden, daß Bodländer[1]) in ausführlichen kritischen Erörterungen über die Schmelzpunkte und Löslichkeiten von isomorphen Mischungen alsbald die Ansicht vertrat, daß »die Gasgesetze hier nicht anwendbar seien«. Zwar erwies sich diese Kritik nicht als haltbar — aber daneben kommt noch in Betracht, daß an der Hand der Sohncke-Schönfliesschen Theorie der Kristallstruktur auch die Auffassung nahegelegt war, daß als eigentliche Bausteine der Kristalle einzig die chemischen Atome fungieren, und demgemäß bei ihnen besondere chemische Moleküle und Kristallmoleküle nicht mehr existieren können.

Ausgesprochen und vertreten wurde diese Ansicht wohl zuerst von P. v. Groth in der 1905 erschienenen 5. Auflage seiner Physikalischen Kristallographie, indessen eine nähere Begründung findet sich hier nicht hinzugefügt, obwohl früher[2]) von ihm selbst die Existenz besonderer, bzw. größerer Kristallmoleküle gefordert und begründet worden war. Als exakter Beweis für die neue Ansicht wurden erst im Jahre 1914[3]) die bis dahin mit Hilfe der Röntgenstrahlen ermittelten Kristallstrukturen hingestellt.

Seitdem sind weitere 8 Jahre der Forschung verstrichen, und die Zahl der mehr oder minder vollkommen ermittelten Kristallstrukturen ist bereits eine erhebliche geworden, indessen ein abschließendes sicheres Urteil über die Streitfrage wird trotzdem schwer. Prinzipiell läßt sich ja jedes einfache Molekülgitter in soviel einfache und gleiche Atomgitter zerlegen, als das Molekül chemische Atome umfaßt, und dementsprechend erscheinen beide Auffassungen vom Standpunkte der reinen Theorie gleichberechtigt.

Bestreitet man die Existenz bzw. Fortexistenz der chemischen Moleküle im kristallisierten Zustande, so dürfen natürlich bei den ineinandergestellten Atomgittern keinerlei Verschiedenheiten der Atombindungen vorkommen und angenommen werden. Und insofern — nach dem heutigen Stande der Forschung und unseren Kenntnissen von der chemischen Affinität und Valenz — wohl ganz allgemein anerkannt wird, daß die Kräfte, welche den Zusammenhang zwischen verschiedenen Molekülen bzw. den Atomen verschiedener Moleküle vermitteln und somit die Festigkeit des Kristallgefüges bedingen, von derselben Art und Größenordnung sind wie die Kräfte zwischen den verschiedenen Atomen ein und desselben chemischen Moleküls — so wird hiernach die Grothsche Auffassung wohl sehr nahegelegt, und in Sonderheit auch die Ansicht, daß ein jeder Kristall ein einziges Molekül darstellt.

Zieht man dagegen auch in Betracht, welche geringfügigen Isomerieunterschiede beim Umkristallisieren unverändert bestehen bleiben können,

---

1) Jahrb. für Mineral. Beil.-Bd. **52**, 52—114 (1898).

2) Über die Molekularbeschaffenheit der Kristalle, München 1888.

3) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2063. Diese Zeitschr. **54**, 65 u. 498 (1915).

so drängt sich immer wieder die Frage auf, ob nicht doch bei der Kristallisation geringe Bindungsbesonderheiten der Intensität oder anderer Art erhalten bleiben, welche die ein und demselben chemischen Molekül angehörigen Atome kennzeichnen und unvertauscht zusammenhalten.

Unabhängig von der Stellung zu diesen verschiedenen Auffassungen aber läßt sich wohl die Ansicht rechtfertigen, daß dem kristallisierten Zustande eine besondere chemische Konstitution zukommt, und damit zugleich ein vermittelnder Standpunkt und eine unbefangene Beurteilung gewinnen.

Nach der kinetischen Theorie der Materie werden ja — im Gas- und im Lösungszustande — die chemischen Moleküle — gemäß der Avogadroschen Regel — dadurch charakterisiert, daß ihre Atome die gleichen translatorischen und rotatorischen Bewegungen besitzen. In einem festen Körper bzw. Kristalle sind aber nur noch Schwingungsbewegungen der Atome und Moleküle möglich, und dementsprechend taucht die Frage auf, ob und wieweit hier noch den Atomen ein und desselben chemischen Moleküls die gleichen gemeinsamen Schwingungen zugeschrieben werden dürfen oder nicht.

Solche gemeinsame Bewegungen könnten natürlich nur durch stärkere bzw. festere Bindungen hervorgerufen werden oder müßten durch andere Umstände — wie etwa die Eingliederung der Elektronen — bedingt sein, deren Lagerung mit Hilfe der Röntgenstrahlen nicht feststellbar ist, und beide Möglichkeiten dürften wenigstens z. Z. noch nicht ausgeschlossen sein.

Zwar wird die Art und Größenordnung der Bindungen ja allgemein als gleichartig angesehen, indessen es bleiben ja immer noch Verschiedenheiten der Intensität möglich, welche hinreichen, das Auftreten gemeinsamer Schwingungen zu veranlassen. Über diese geben die Röntgenmethoden freilich ebensowenig Auskunft wie über die Intensitäten der Bindungen, aber es gibt ja bereits eine ganze Anzahl anderer Verfahren, um die Schwingungszahl (Periode) der Atome bzw. Moleküle zu bestimmen, und neben der spez. Wärme können zu dem Ende auch Schmelzpunkt, Ausdehnung, Kompressibilität, Leitfähigkeit und Reststrahlen Verwendung finden.

In Sonderheit dürfte der Verlauf der spez. Wärme beim Übergang zu niederen Temperaturen hier den besten Aufschluß und Überblick liefern. Nach Neumann, Regnault und Kopp ist ja allgemein im festen Zustande die Molekularwärme gleich der Summe der Atomwärmen, und gemäß dem Nernstschen Wärmetheorem nimmt die spez. Wärme der festen Körper mit sinkender Temperatur derart ab, daß sie bei der Annäherung an — 273° gegen Null konvergiert.

Eine solche Abnahme aber kann in doppelter Weise vor sich gehen, einmal so, daß das Abtönen der Schwingungen gleichmäßig für alle Atome erfolgt, das andere Mal so, daß bei den fester verbundenen Atomen einer Atomgruppe oder Molekel die inneren Schwingungen früher absterben als die Schwingungen des Ganzen — d. h. die Atomgruppe kann sich hinsicht-

lich des Verlaufs der spez. Wärme ebensowohl als ein einziges Atom verhalten wie als ein Aggregat selbständiger Atome. Und die unter Berücksichtigung dieser Möglichkeiten und Verhältnisse von Lindemann, Einstein, Debye und Nernst aufgestellten Formeln für die Berechnung der Atomwärmen gestatten ja auch bereits, das Dulong-Petitsche Gesetz zu exakten Atomgewichtsbestimmungen zu verwenden. Indessen eine definitive Entscheidung der Frage nach der allgemeinen Fortexistenz der chemischen Moleküle beim Übergang in den kristallisierten Zustand scheint mir auf solcher Grundlage wenigstens z. Z. noch nicht erreichbar zu sein, und zwar weil einerseits die Quantentheorie hier schließlich wohl noch mitsprechen dürfte, und andrerseits auch noch zu wenig experimentelle Untersuchungen vorliegen.

Einstweilen wird m. E. die beste Grundlage für die Beurteilung der Verhältnisse noch immer durch die Theorie der festen Lösung gegeben. Freilich kann man wohl leicht zur Auffassung gelangen, als sei dieselbe unvereinbar mit dem Nernstschen Wärmetheorem, und zwar insofern, als die spez. Wärme der isomorphen Mischungen bei niederen Temperaturen bzw. der Annäherung an — 273° gegen Null konvergieren muß, und demgemäß die Gasgesetze hier keine Anwendung mehr finden können. Indessen bei der Annäherung an den absoluten Nullpunkt gilt ja auch die Zustandsgleichung der Gase nicht mehr. Eine jede spezielle Theorie ist ebenso von begrenzter Anwendbarkeit, wie jedes Naturgesetz von begrenzter Genauigkeit — und das wird schließlich bedingt durch die atomistische Struktur der Materie, die jedes Gesetz zu einem Wahrscheinlichkeitsgesetz stempelt.

In Sonderheit kann die Theorie der festen Lösung — nach Lage der Umstände — nur richtig sein für ein kleines Temperaturintervall, das nach oben begrenzt wird durch die Schmelzpunkte der Körper — nach unten durch das Nernstsche Wärmetheorem, bzw. die Quantentheorie. Für dieses Gebiet aber hat sich ihre Brauchbarkeit mit der Zeit wohl eher gesteigert als verringert. Zwar wurden die Abweichungen von den normalen Gefrierpunktserniedrigungen in einzelnen Fällen auch auf Polymerisation bzw. Doppelmolekülbildung zurückgeführt, aber in den Fällen, wo eine gemeinsame Ausscheidung von Lösungsmittel und gelöstem Körper stattfindet — und sie bilden die große Mehrzahl —, versagt diese Auffassung vollständig. Hier gibt die van't Hoffsche Theorie eine vollkommene und einfache Erklärung und wird auch durch die Versuche von Bijlert[1]), Beckmann[2]), Garelli[3]) und Bruni[4]) nach jeder Richtung hin bestätigt. Eine andere Erklärung auf exakter Basis existiert hier meines Wissens nicht. Bodländer[5])

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **8**, 343 (1890).
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 107 (1895) u. **22**, 609 (1897).
3) Gazz. Chim. **23**, 354; **24**, 229 (1894).
4) Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1908.
5) N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **52**, 52 (1898).

sprach seinerzeit nur von »anormalen Mischungen, die mehr durch Absorption als durch molekulare Durchdringung entstanden zu sein scheinen«, und schloß dann hiernach — in Mißdeutung Küsterscher Versuche über die Schmelzpunkte isomorpher Mischungen — auf die Ungültigkeit bzw. Unanwendbarkeit der Gasgesetze. Sein Standpunkt, der durch die Worte charakterisiert wird: »Wenn für isomorphe Mischungen die Lösungsgesetze Gültigkeit haben, so kann kein homogenes Schmelzen von Mischkristallen stattfinden«, war und ist durchaus richtig; aber ein solches homogenes Schmelzen findet auch nirgends statt; und die völlige Klarstellung der Verhältnisse erfolgte erst ein Jahr später durch Bakhuis-Roozeboom[1]).

F. W. Küster[2]) vermochte seinerzeit wohl noch zwischen festen Lösungen und isomorphen Mischungen zu unterscheiden; seitdem aber die Röntgenstrahlenmethoden die Existenz des amorphen Zustandes so sehr eingeschränkt und in Frage gestellt haben, kann jedenfalls von amorphen festen Lösungen, da wo bestimmte Schmelz- und Erstarrungspunkte vorliegen, nicht mehr die Rede sein. Wirklich amorphe Körper — wie Glas — gehen eben kontinuierlich in den flüssigen Zustand über — ohne plötzliche Volumenveränderung und ohne Wärmetönung.

Ein direkter zwingender Beweis für die Richtigkeit der Theorie der festen Lösung ist freilich auf experimentellem Wege nicht gut zu erbringen, weil der osmotische Druck hier mit Hilfe semipermeabler Wände nicht nachweisbar ist, und ebenso sich auch die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit nicht durchführen läßt.

Ein Zweifel an der Fähigkeit — der in festen Systemen aufgelösten Stoffe —, sich durch Diffusion zu verbreiten, kann aber in Ansehung der bereits von van't Hoff angeführten Tatsachen nicht aufkommen, und damit dürfte auch wohl die Existenz einer dem osmotischen Druck analogen Kraft dargetan sein.

In Sonderheit spricht dafür auch der Umstand, daß viele feste Stoffe elektrolytisch leiten, und zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und dem Diffusionsvermögen besteht bekanntlich ein exakter gesetzlicher Zusammenhang, so daß also hiernach auch die Möglichkeit einer Berechnung des osmotischen Druckes nicht ganz ausgeschlossen ist.

Zudem kommt, daß chemische Umsetzungen zwischen gemengten festen Substanzen, wie $BaSO_4$ und Na_2CO_3, auch ohne besonderen äußeren Druck weiterverlaufen können.

Ein unbegrenztes Fortbestehen verschiedenfarbiger Partien in Kristallen und Mineralien aber kann andrerseits wohl kaum als Gegenbeweis in Betracht kommen — denn dafür gibt es auch mancherlei andere Erklärungen[3]).

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 385 (1899).

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 367 (1895).

3) C. Schwalbe, Neuere Färbungstheorien, Stuttgart 1907.

Schließlich sprechen auch die mit Hilfe der Röntgenmethoden bisher an isomorphen Mischungen ausgeführten Untersuchungen durchaus für die Theorie der festen Lösung und nicht dagegen.

Hinsichtlich der Konstitution der Mischkristalle sind ja von vornherein zwei verschiedene Auffassungen möglich und gleichberechtigt. Nach der ersten ist die Verbreitung der sich isomorph vertretenden Moleküle und Atome eine rein »willkürliche und zufällige«, die den Wahrscheinlichkeitsgesetzen entspricht, wie es die Theorie der festen Lösung fordert. Nach der zweiten Auffassung ist diese Verbreitung dagegen eine regelmäßige — bedingt durch die Gitterstruktur — und derart, daß sich an der Hand der Größe der Gitterkonstanten verschiedene Raumgitter unterscheiden lassen.

Die Röntgenstrahlinterferenzen müssen nun, wie v. Laue[1]) klarlegte, in beiden Fällen verschieden sein. Im ersten Falle wird nur völlig zerstreute Strahlung und Reflexion möglich — es resultiert notwendig ein einziges diffuses Maximum; im zweiten Falle müssen dagegen zwei oder mehrere Maxima auftreten. Nach Versuchen von Vegard und Schjelderup[2]) an Mischkristallen von KCl und KBr, sowie KBr und NH_4Br entsprechen aber hier die Glanzwinkel der Reflexion dem Mittel aus den Glanzwinkeln der Komponenten und zeigen nur ein einfaches Maximum. Ein Auftreten von zwei oder mehreren Maxima, wie es die regelmäßige Substitution der isomorphen Komponenten fordert, ist meines Wissens nirgends beobachtet worden.

In Übereinstimmung damit steht auch die bekannte Tatsache, daß die physikalischen Eigenschaften der Mischkristalle im allgemeinen dem Mittel der Komponenten entsprechen und sich nach der Gesellschaftsrechnung ermitteln lassen.

Das Resultat der vorstehenden Betrachtungen und Erörterungen lautet also bestimmt dahin, daß die Theorie der festen Lösung noch völlig unerschüttert und unwiderlegt dasteht — und insofern Absorptionsvorgänge nicht durch ein konstantes Teilungsverhältnis der Körper charakterisiert werden, würde es auch ohne sie an einer einfachen und exakten Erklärung der Ausnahmen fehlen, wie sie bei den Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode auftreten.

Die an der Hand dieser Theorie ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen für den kristallisierten Zustand aber lassen keine andere Deutung zu, als daß besondere Kristallmoleküle nirgends bestehen, und daß im allgemeinen die chemischen Moleküle im kristallisierten Zustande fortbestehen bzw. Kristallmoleküle und chemische Moleküle übereinstimmen.

Bei den Elektrolyten bestanden freilich in dieser Hinsicht zunächst insofern noch größere Bedenken und Schwierigkeiten, als diese im flüssigen und Lösungszustande z. T. dissoziiert sind.

---

1) Ann. d. Phys. **56**, 497 (1918).

2) Phys. Zeitschr. **18**, 99.

Seitdem sich aber herausstellte[1]), daß den kristallisierten Salzen und Elektrolyten ein ähnliches Leitungsvermögen zukommt wie im flüssigen und Lösungszustande, dürften die Verhältnisse völlig klar liegen.

In Sonderheit sind auch die von Bragg für die Halogensalze *NaCl*, *KCl*, *KBr* usw. aufgestellten Strukturen mit einer solchen Auffassung durchaus vereinbar. Beim ersten Betrachten dieser einfachen kubischen Raumgitter, deren Punkte abwechselnd durch Metall und Halogenatome dargestellt werden, drängt sich ja freilich leicht die Ansicht auf, daß hier von chemischen Molekülen überhaupt nicht mehr die Rede sein kann.

Das geschieht aber nur so lange und so weit, als man diese Strukturen als starr auffaßt. In der Wirklichkeit gibt es aber keine solchen starren Gebilde, höchstens beim absoluten Nullpunkt der Temperatur. Bei gewöhnlichen Temperaturen müssen die Atome entsprechend der Größe der spez. Wärme mehr oder minder starke Schwingungen ausführen, und nur wenn jedes Atom sich hierbei völlig selbständig und unabhängig bewegen würde, müßte die Existenz der chemischen Moleküle geleugnet werden.

Insofern aber auch je ein Metall und ein Halogenatom gemeinsam schwingen können, bleibt das Bestehen von chemischen Molekülen durchaus möglich und wahrscheinlich. Und ebenso wird es auch möglich, daß ein Teil der Atome völlig selbständige Bewegungen ausführt und damit Dissoziation und elektrolytisches Leitungsvermögen auf- und eintritt.

Um zu entscheiden, welche von beiden Annahmen bzw. Möglichkeiten zutrifft oder mehr zutrifft, bedarf es nur einer Bestimmung der Schwingungszahlen (Perioden) sowie eines Abfalls derselben mit sinkender Temperatur, und das läßt sich ja in sehr verschiedener Weise erreichen, am besten wohl durch Bestimmen der spez. Wärmen.

Schon vor Aufstellung der Braggschen Strukturen gelangte Nernst[2]) auf diesem Wege zur Ansicht, daß bei den Alkalichloriden im kristallisierten Zustande chemische Moleküle existieren, und zu den sicher ermittelten Molekulargewichten kristallisierter Stoffe werden von ihm gerechnet:

von den Elementen *Pb*, *Ag*, *Zn*, *Cu*, *Al*, *C* (Diamant), *Sn*,
von den Verbindungen *KCl*, *NaCl*, *KBr*, *AgCl*, $PbCl^2$, $(HgCl)^2$, C_6H_6, $(H^2O)^2$, $(SiO^2)_2$.

Indessen eine allgemein anwendbare einfache und sichere Methode zur Bestimmung der Periode bzw. Größe der schwingenden Moleküle und Atomkomplexe hat sich meines Wissens z. Z. noch nicht herausgebildet, und die Bestimmung der spez. Wärme in der Nähe des absoluten Nullpunkts ist nicht ohne große Hilfsmittel durchzuführen. Bei einfachen Verbindungen dürfte zwar im allgemeinen das Temperaturgebiet, in dem die spez.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 87, 513 (1914).
2) Göttinger Vorträge über die kinetische Theorie der Materie, Leipzig 1913, S. 86.

Wärme allein durch die Grundschwingungen der chemischen Moleküle bedingt wird, nicht auf die Nähe von — 273° beschränkt sein, bei komplizierten Verbindungen aber muß man wohl mit einem langsamen Abfall der inneren Atombewegungen rechnen.

Insofern aber bereits zahlreiche andere Wege zur Ermittelung der Schwingungszahlen (Periode) der Atome und Atomkomplexe aufgefunden wurden, ist wohl begründete Aussicht vorhanden, daß die Frage nach der Konstitution der chemischen Substanzen im kristallisierten Zustande und der Fortexistenz der chemischen Moleküle und Atomkomplexe (Radikale) in absehbarer Zeit auf exakter Grundlage völlig geklärt werden wird. Die allgemeine Identität der die Kristallbindung veranlassenden Kräfte mit den chemischen Affinitäts- und Valenzkräften begünstigt z. Z. wohl noch etwas übermäßig die Auffassung, daß jeder Kristall ein einziges Molekül darstellt, und für die Metalle und den Kohlenstoff trifft das ja auch wirklich zu; aber es steht auch in vollem Einklange mit der Theorie der festen Lösung.

Für die mehratomigen Elemente wie H^2, N^2, O^2 und die chemischen Verbindungen indessen möchte ich die bisher von mir vertretene Auffassung, zu der ich durch umfangreiche Versuche geführt wurde, völlig aufrechterhalten. Diese Auffassung erscheint überdies um so mehr berechtigt, als für die Fortexistenz der chemischen Moleküle im kristallisierten Zustande nicht allein die Gesetzmäßigkeiten der festen Lösung sprechen, sondern ebenso auch Isomorphie, Morphotropie und der Umstand, daß die Zirkularpolarisation der optisch aktiven Substanzen beim Umkristallisieren regelmäßig unverändert erhalten bleibt. Zudem kommt, daß nach Tammann [1]) auch die thermodynamischen Verhältnisse allgemein darauf hinweisen, »daß bei der Kristallisation normaler Flüssigkeiten das Molekulargewicht sich nicht ändert«. Schließlich endet aber wohl eine jede wissenschaftliche Streitfrage — sobald die maßgebenden Verhältnisse allseitig geklärt sind — in einen Wortstreit — einen Streit um die Bezeichnungsweise und wird damit für die unbefangene Forschung zu einer Sache der Verständigung und des Übereinkommens; und dieser Ausgang steht demgemäß auch hier zu erwarten. Der Weg dahin aber dürfte am besten durch die Auffassung vermittelt und gebahnt werden, nach der dem kristallisierten Zustande eine besondere chemische Konstitution zukommt, und eine solche Ansicht wird nicht allein durch die Gleichartigkeit der Kristallbindung mit der chemischen Valenzbindung nahe gelegt, sondern ebenso auch durch die näheren Verhältnisse der Isomerie und Polymorphie [2]).

Vom allgemeinen kinetischen Standpunkt läßt sich dann hiernach die Frage aufwerfen, ob diese besondere chemische Konstitution auch unabhängig ist von der Temperatur, und ob nicht ähnlich wie im Gaszustande

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3618 (1911).

2) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4527 (1909) u. **43**, 1318 (1910).

auch hier Dissoziationen und Kondensationen — wenn auch besonderer Art — auftreten und verlaufen können. Denn falls die Abgrenzung der chemischen Moleküle, Radikale und Atomkomplexe im kristallisierten Zustande einzig durch gemeinsame Schwingungen bedingt wird, dann ist jedenfalls die Möglichkeit gegeben, daß diese Atomgruppen nur für begrenzte Temperaturgebiete bestehen und bei dem Überschreiten desselben zerfallen bzw. sich zu größeren Komplexen vereinigen.

Die beiden z. Z. sich noch gegenüberstehende Auffassungen hinsichtlich der Konstitution des kristalliserten Zustandes schließen sich also auch nicht notwendig überall aus. Bei höheren Temperaturen — in der Nähe der Schmelzpunkte könnten in manchen Fällen wohl sämtliche chemischen Atome einer Verbindung selbständig schwingen, während dies bei mittleren und niederen Temperaturen nur in größeren Verbänden erfolgt, bei deren Bildung auch die Einlagerung der Elektronen und die Quantentheorie hervorragend mitsprechen dürfte.

In Sonderheit wird eine solche Lösung des Konflikts der Meinungen wohl bei bei den Halogensalzen nahegelegt; indessen eine fruchtbringende nähere Eröterung dieser Verhältnisse scheint mir nur auf exakter Basis möglich, und dazu fehlt ez z. Z. an den nötigen »Unterlagen«.

XXI. Über Mineralklüfte im Fichtelgebirge.

Von

Karl Mieleitner in München.

Die bekanntesten Mineralvorkommen des Fichtelgebirges sind an saure Eruptivgesteine gebunden, so die mehrfach beschriebenen mineralreichen Pegmatitdrusen der dortigen jüngeren Granite. Weniger wichtige Minerallagerstätten enthalten die gleichfalls weitverbreiteten basischen Gesteine, die teils sicher Eruptivgesteine, teils aus solchen entstandene kristalline Schiefer sind. In diesen Gesteinen treten Mineralklüfte auf, die sich zwar an Zahl und Schönheit ihrer Mineralien nicht mit den Pegmatitdrusen vergleichen lassen, aber gleichwohl aus mehreren Gründen Beachtung verdienen, weshalb sie im folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Am mineralreichsten sind bisher in der Literatur noch nicht erwähnte Klüfte am Goldberg bei Marktschorgast. Der Verfasser wurde vor einigen Jahren auf sie durch Belegstücke aufmerksam, die sich in der (inzwischen in den Besitz der Münchener Staatssammlung übergegangen) Sammlung des Hauptlehrers J. Wittmann befanden und von demselben vor Jahren an Ort und Stelle gesammelt wurden. Leider sind die Fundstellen so verschüttet, daß bei wiederholtem Besuch in den Jahren 1918—1921 nur die allgemeine Natur des Vorkommens zu erkennen war. Es sind Klüfte in einem Gestein, das nach dem makroskopischen Befund als stellenweise sehr biotitreicher Hornblendegneis zu bezeichnen ist. Ihre Größe wechselt sehr, stets sind es aber langgezogene Spalten, mindestens zehnmal so lang und breit als hoch. Die Höhe schwankt von einigen Zentimetern bis zu ausnahmsweise zwei oder drei Dezimetern, die Breite oder Tiefe entspricht etwa der Länge, so daß die allgemeine Form die sehr flacher Linsen ist. In diesen Klüften finden sich folgende Mineralien:

Albit, in der Regel die älteste Bildung. Er herrscht an Menge meist gegen die anderen Mineralien vor, manchmal ist er auch allein vorhanden. Die Kristalle — derb kommt er nicht vor — sind in der Regel klein, nur 1—3 mm groß, im Höchstfall etwa 10 mm. Die Ausbildung ist ziemlich mannigfach, jedoch lassen sich als Grundtypen zwei unterscheiden, die

Albit- und die Periklinform. Die Kristalle des ersteren Typs sind stets ziemlich klar, fast farblos, höchstens schwach gelblich, und meistens klein, nur selten bis zu 5 mm groß. Durch goniometrische Messung wurden folgende Flächen festgestellt (nach der Bezeichnung in Hintzes Handbuch): $M\{010\}$; $T\{1\bar{1}0\}$; $l\{110\}$; $z\{1\bar{3}0\}$; $f\{130\}$; $P\{001\}$; $x\{\bar{1}01\}$; $n\{0\bar{2}1\}$; $e\{021\}$; $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$; $p\{\bar{1}11\}$. Die Reflexe waren nur ausnahmsweise gut, die Winkelwerte häufig um mehrere Grade von den berechneten verschieden, weshalb von ihrer Wiedergabe abgesehen wird. Die zahlreichen Vizinalflächen wurden nicht weiter beachtet, da sie zweifellos nicht selbständig sind. Die Kristalle sind stets Zwillinge oder Wiederholungszwillinge nach dem Albitgesetz mit M als größter Fläche, wozu immer noch T, l, P und x kommen. Wenn die einzelnen Individuen 1—3 mm dick werden, sind regelmäßig auch noch z, f, n, e, o und p vorhanden. M ist stets stark parallel der a-Achse gestreift. Trotzdem die Flächen der kleineren Kristalle lebhaft glänzen. geben sie doch nur ausnahmsweise gute Reflexe am Goniometer. Manchmal bilden diese Kristalle Aggregate, deren einzelne Individuen gegeneinander gleichsinnig etwas gedreht sind, wodurch die Gesamtoberfläche gerundet erscheint. Eine größere Mannigfaltigkeit im Habitus besitzt der Periklintyp. Die Kristalle sind bis zu 10 mm groß und stets undurchsichtig-milchweiß, so daß die Formen nicht goniometrisch bestimmt werden konnten. Sie kommen nie zusammen mit der Albitausbildung vor. Beobachtet wurden P, x, M, T, l, z, f und eine Fläche $\{\bar{h}ol\}$ mit $h > l$, vielleicht $y\{\bar{2}01\}$ oder $r\{\bar{4}03\}$; der Flächenneigung nach ist letzteres wahrscheinlicher, konnte aber nicht durch Messung bestätigt werden. Die Kristalle mit dieser Ausbildung zeigen manchmal den gewöhnlichen Periklinhabitus, d. h. es sind Durchkreuzungszwillinge mit der Kante $P:x$ als Zwillingsachse, stets nach der b-Achse verlängert. P und x herrschen vor, beide sind etwa gleich groß, ersteres manchmal etwas größer. T und l fehlen nie, bisweilen sind sie so groß, daß sie einander fast berühren, dann sind auch z und f vorhanden, aber stets untergeordnet. Noch häufiger ist P viel größer als x, wodurch die Kristalle taflig nach P werden. Die übrige Ausbildung ist die gleiche wie vorhin. Wenn T und l so groß sind, daß sie einander berühren, haben die Kristalle auf P sechseitigen Umriß, bei kleinerem T und l werden sie achtseitig, da die Kanten $P:x$ noch dazukommen (bzw. die Kante P zu der fraglichen y- oder v-Fläche) und wenn T und l fast verschwinden, nähert sich der Umriß einem Viereck. Diese taflige Ausbildung ist mit der regulären Periklinform durch alle Übergänge verbunden. Durch ungleich große Ausbildung der einzelnen Flächen entstehen sehr häufig verzerrte Kristalle. Selten sind scheinbar einfache Kristalle mit P, M, x, T und l, P und M herrschen vor. Da die Kristalle stets trüb sind, konnte nicht näher untersucht werden, ob es wirklich einfache Kristalle oder nicht doch auch Zwillinge sind. Während die Kristalle mit Albithabitus in der gleichen

Kluft alle angenähert gleich groß sind, kommen beim Periklinhabitus neben vorherrschend kleineren immer auch einzelne größere vor. Irgendeine Gesetzmäßigkeit in der Anordnung der Kristalle ist nie festzustellen, auch sind sie mit dem verschiedensten Flächen aufgewachsen und nie schwebend gebildet.

Quarz. Er ist selten und begleitet in geringer Menge den Periklin. Stets ist er graulich, sehr trüb und undurchsichtig, enthält viele Risse und ist oberflächlich korrodiert. Ob einzelne auftretende Ebenen als Prismenflächen und überhaupt als Kristallflächen zu betrachten sind, läßt sich nicht sicher entscheiden.

Epidot. Er ist als jüngere Bildung auf Albit aufgewachsen, aber auf wenige Klüfte beschränkt, wo er allerdings in bedeutender Menge vorkommt. Mit Periklin zusammen findet er sich nicht, nur mit dem Albithabitus. Seine Kristalle sind bis 3 cm lang, 2—3 mm dick und ebenso breit. Während der obere Teil frei ausgebildet wird, ist der untere mit den $\{001\}$-Flächen verwachsen, wodurch fächer- oder garbenförmige Büschel entstehen, die regelmäßig in größerer Zahl aneinandergereiht sind und dann kammartige Gebilde zusammensetzen, die in mehreren Reihen hintereinander die Oberfläche der Kluft bedecken. Ihre Farbe ist schwarzgrün, am oberen Ende etwas heller. Die Flächen sind schlecht geeignet für Messungen, jedoch konnte festgestellt werden, daß im allgemeinen $\{001\}$ vorherrscht. Dazu kommen etwas kleiner $\{100\}$, $\{10\bar{1}\}$ und $\{10\bar{2}\}$ sowie $\{011\}$ und $\{01\bar{1}\}$, meistens auch $\{\bar{1}11\}$, seltener und stets klein $\{210\}$, also nur häufige, auch an anderen Fundorten zu beobachtende Formen.

Prehnit. Dieser sitzt entweder unmittelbar auf dem zersetzten Hornblendegneis oder auf Albit, der dann stets den Albithabitus zeigt. Er ist stets kristallisiert, nur einmal sind Kristalle auf einer dünnen Schicht von derbem, körnigem Prehnit aufgewachsen. Die Kristalle sind weiß und undurchsichtig, auch grünlich oder bräunlich und bis 5 mm groß. Stets bilden sie aus gleichsinnig angeordneten und miteinander verwachsenen Individuen bestehende Aggregate, die im einfachsten Fall angenähert würfelförmig erscheinen. Mit einer Seite (des scheinbaren Würfels) sind sie aufgewachsen, alle anderen fünf sind gekrümmt, und zwar in der Weise, daß von den die Oberseite umgebenden vier Scheinflächen zwei gegenüberliegende an einem Ende weniger weit voneinander entfernt sind als am anderen; die beiden anderen Seiten sind parallel zueinander gekrümmt, und zwar auf der kleineren Seite konkav, auf der größeren entsprechend konvex. Wenn die Krümmung unbedeutend ist und die Seiten angenähert gleich groß sind, hat ein derartiges Kristallaggregat oder besser ein derartiger zusammengesetzter Kristall ungefähr Würfelform; sehr oft sind aber die konvergierenden Seiten verlängert, wodurch die Form leisten- oder keilartig wird. Die Kante, die von der ebenfalls gekrümmten Oberseite der Scheinkristalle und

der oben erwähnten nach außen gebogenen konvexen Seite gebildet wird, ist ihrerseits ebenfalls gekrümmt. Die größeren Scheinkristalle sind sehr häufig so aufgewachsen, daß diese Kante nach oben gekehrt ist, wobei außer ihr meistens nur noch die beiden erwähnten Seiten sichtbar sind, während die anderen durch Anwachsen benachbarter Kristalle verschwinden. Dadurch kommen sattelförmige oder kammförmige Gebilde zustande, durch deren nach oben gekehrte Kante sich scheinbar eine Symmetrieebene legen läßt. Eine Orientierung der Einzelindividuen, die die Scheinkristalle zusammensetzen, war nicht möglich.

Diese Mineralien sind in den Klüften am Goldberg verbreitet und kleiden sie zum größten Teil aus. Seltener sind folgende: Orthoklas, immer als Adular ausgebildet. Er wurde nur einmal neben Albit beobachtet in Gestalt sehr kleiner, bis 2 mm großer Bavenoer Zwillinge, die $M\{010\}$, $P\{001\}$, $T\{110\}$ und $y\{\bar{2}01\}$ erkennen ließen. Andere Flächen waren nicht feststellbar. Die Kriställchen sind farblos und wasserhell. Muskowit kommt manchmal in Form sehr kleiner pseudohexagonaler Schüppchen auf Albit, Epidot und Prehnit vor. Limonit bedeckt häufig die Mineralien, seltener auch Pyrolusit. Manchmal findet sich Asbest und zwar Tremolit-Asbest in Gestalt von bis 1 cm langen Fasern, die ein wirres, verfilztes Gemenge bilden und durch Limonit braun gefärbt sind. Endlich kommen einige Zeolithe vor. Heulandit bildet bis 5 mm große, gute Kristalle mit $b\{010\}$, $m\{110\}$, $s\{\bar{2}01\}$ und $t\{201\}$, seltener auch $x\{021\}$ und $c\{001\}$. Die Flächen wurden durch Messung sichergestellt; es waren im Mittel:

$$m : m = \{110\} : \{1\bar{1}0\} = 43°50' \qquad x : b = \{021\} : \{010\} = 49°20'$$
$$s : m = \{20\bar{1}\} : \{110\} = 33\ \ 9 \qquad x : m = \{021\} : \{110\} = 74\ \ 51$$
$$s : t = \{\bar{2}01\} : \{20\bar{1}\} = 50\ \ 17$$

Die Kristalle sind häufig bis 5 mm breit, dann herrschen t und s vor; m ist etwas kleiner, x und c treten zurück, b hat immer lebhaften Perlmutterglanz. Seltener sind die Kristalle schmäler, wodurch b stärker hervortritt. Der Heulandit ist auf Albit aufgewachsen, manchmal auch auf Prehnit. Ferner kommt Desmin vor. Er bildet die bekannten büschelförmigen Aggregate, die bis 2 cm lang und $\frac{1}{2}$ cm breit und dick werden und am Ende pseudorhombisch ausgebildet sind, aber nie deutliche Flächen zeigen. Daneben treten noch platte, radialstrahlige Aggregate auf, deren Individuen bis 2 cm lang werden; sie sind optisch leicht als Desmin bestimmbar. Schließlich findet sich noch gelegentlich Chlorit, der das Nebengestein reichlich imprägniert.

Beobachtet wurden im ganzen folgende Paragenesen, die zugleich die Altersfolge angeben: 1. Albit-Quarz-Epidot-Prehnit-Muskowit; 2. Albit-Adular-Prehnit-Heulandit (± Desmin); 3. Albit-Asbest; 4. Albit-Muskowit-Desmin; 5. Albit-Muskowit-Chlorit (± Limonit) (± Pyrolusit). Als chemische Bestand-

teile dieser Mineralien kommen in Betracht (außer H_2O) SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, CaO, weniger K_2O, MgO und FeO bzw. Fe_2O_3, ganz untergeordnet MnO_2. Alle diese Bestandteile stammen zweifellos aus dem Nebengestein, und eine anderweitige Materialzufuhr hat nicht stattgefunden.

Weniger mineralreich sind einige andere Vorkommen, die hierher zu stellen sind. Nördlich von Hof treten Diabase und deren Tuffe (Schalstein) sowie Breccien auf, die am Labyrinthberg zahlreiche Adern und auch Klüfte enthalten, in denen sich hydrothermale Neubildungen angesiedelt haben. Diese sind vorherrschend Calcit, Quarz und Epidot, die ersteren beiden vorherrschend. Sie sind in der Regel derb, nur selten bildet der Epidot kleine, schlechte Kristalle von hellgrüner Farbe. Dazu kommt Tremolitasbest, stellenweise in ziemlicher Menge, namentlich wo der Diabas durch Serpentin ersetzt wird. Der Quarz ist meistens derb und füllt kleinere Adern ganz aus, auf größeren Klüften bildet er bis 3 cm große prismatische Kristalle, Kombinationen von $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$ und $\{01\bar{1}1\}$. Häufig enthält er Asbest eingewachsen, wodurch die Katzenauge genannte Abart entsteht. Auch dieses ist in der Regel derb, jedoch gibt es auch als Katzenauge zu bezeichnende Kristalle. Außerdem tritt, allerdings selten, ein grüner Pyroxen auf, der stellenweise den Quarz färbt, wodurch Prosem entsteht, der ebenfalls kristallisiert sein kann. Die Asbesteinschlüsse sind zwar unter sich oft parallel, im übrigen aber regellos im Quarz verteilt und nie gesetzmäßig mit ihm verwachsen. Unter ganz ähnlichen Verhältnissen kommt Katzenauge noch an einigen anderen Stellen vor, so bei Unterkotzau und Gumpertsreuth. Es ist seit langem bekannt, und die Fundstelle am Labyrinthberg wurde schon 1817 von Goldfuß und Bischof[1]) beschrieben.

Im Feilitzschholz bei Hof (der Fundort Zedwitz ist damit identisch) kommen im Schalstein kleine Klüfte vor, in denen sich als hydrothermale Neubildungen Quarz und Anatas angesiedelt haben. Ersterer bildet bis $\frac{1}{2}$ cm große Kristalle mit $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$ und $\{01\bar{1}1\}$, letzterer im Maximum ebenso große, meistens aber kleinere Individuen, die entweder nur die Pyramide $\{111\}$ oder dazu klein die Basis $\{001\}$ zeigen. Sie sind in der Regel scharf ausgebildet, selten durch vizinale Pyramidenflächen gestreift und von brauner bis rotbrauner Farbe. Der Winkel $\{101\}:\{001\}$ beträgt im Mittel $60°37'$, der Winkel $\{101\}:\{011\} = 76°4\frac{1}{2}'$. Wie J. S. Diller[2]) gezeigt hat, stammt die Titansäure aus zerstörtem Ilmenit, der im Dünnschliff im Schalstein reichlich zu erkennen ist. Der Anatas kommt in ganz entsprechender Weise noch an anderen Stellen in der Nähe vor, so weiter westlich am Silberberg. Hier findet sich außer ihm und Quarz noch Adular in einigen

1) Beschreibung des Fichtelgebirges, II, Nürnberg 1817, 169.

2) Neues Jahrbuch f. Mineralogie 1883, I, 192.

Millimeter großen weißen Kristallen. Sie zeigen die Formen {110}, {010}, {001} und {$\bar{1}$01}. Der Anatas wurde 1830 von Brater[1]) entdeckt. Bei diesen Klüften wurden SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, K_2O und etwas später Na_2O aus dem Nebengestein herausgelöst.

Bei Friedmannsdorf unfern Münchberg enthalten kleine Klüfte eines Hornblendeschiefers radialstrahlige Aggregate von Prehnit ohne deutliche Endflächen. Dazu kommen einzeln sitzende, höchstens 1 mm große Kriställchen desselben, die in guter Ausbildung die Formen {100}, {110} und {001} zeigen. Als Unterlage dienen winzige Kristalle von Albit und Apatit, letzterer nur mit {10$\bar{1}$0} und {0001} und optisch bestimmbar; als jüngere Bildung sind vereinzelte, etwas größere Individuen von Heulandit mit {010}, {$\bar{2}$01}, {201} und {001} vorhanden. Zeolithe sind auch sonst nicht selten als Neubildungen in den basischen Gesteinen des Fichtelgebirges; so kommen am Kienberg bei Haidt unfern Hof auf Klüften in Diorit nach Gümbel[2]) Kriställchen von Analzim vor (dem Verfasser ist allerdings nur Epidot bekannt), ebenso am Heilig-Grab bei Hof und bei Wiersberg im Hohlweg nach Neufang. Ob es sich bei diesen und einer ganzen Reihe ähnlicher Zeolithe um Bildungen handelt, die mit den oben genannten Klüften auf eine Stufe zu stellen sind, läßt sich mangels genauerer Kenntnis der einschlägigen Verhältnisse nicht entscheiden.

Betrachtet man die an erster Stelle genannten Klüfte, so kann über ihre Entstehung kein Zweifel sein. Es sind Spalten, die im Verlauf tektonischer Vorgänge entstanden und sich mit zirkulierendem Wasser oder Wasserdampf füllten. Bei der hohen herrschenden Temperatur und dem Druck wurde das Nebengestein der Klüfte zum Teil zerstört und ausgelaugt, und bei sinkender Temperatur entstanden aus diesen Lösungen die Kluftmineralien. Irgendwelche Anzeichen für eine Materialzufuhr sind nicht vorhanden, es handelt sich um reine Lateralsekretion. Die Altersfolge der Mineralien wurde oben bereits angegeben. Als Bildungstemperaturen sind jedenfalls Temperaturen über $360^\circ \pm 20^\circ$ (unterste Bildungstemperatur von Orthoklas nach Königsberger) anzunehmen, wenigstens für die älteren Mineralien. Ob sie viel höher waren, läßt sich nicht entscheiden, jedenfalls überschritten sie 500° kaum. Die Zeolithe entstanden bei bedeutend niedrigerer Temperatur, vielleicht nicht sehr viel über 100°.

Diese Klüfte haben demnach nach Art des Vorkommens, Mineralführung und Entstehung größte Ähnlichkeit mit gewissen alpinen Klüften, namentlich die von Marktschorgast mit denen, die P. Groth[3]) aus Hornblendeschiefern und verwandten Gesteinen der Dauphiné beschrieb. Die Entstehungszeit der alpinen Mineralklüfte ist mit ziemlicher Sicherheit in das Tertiär zu

1) Neues Jahrbuch f. Mineralogie 1830, 479.

2) Geognost. Beschr. d. Fichtelgeb., Gotha 1879, 482.

3) Sitz.-Ber. d. bayer. Akad. d. Wiss., mathem.-phys. Klasse, 1885, 394 ff.

verlegen, und zwar in die Zeit der letzten alpinen Deckenschübe. Für das Fichtelgebirge ist eine sogenannte Festsetzung der Zeit vorläufig nicht möglich. Das Muttergestein der Drusen ist jedenfalls sehr alt und vermutlich ein ziemlich basisches Eruptivgestein, das auch noch andere Bestandteile eingeschmolzen und assimiliert hat. Im jüngeren Paläozoikum, wahrscheinlich zur Rotliegenden Zeit, erfolgte die Eruption der jüngeren Fichtelgebirgsgranite, und seitdem wurde das Gebiet von keinen sehr bedeutenden tektonischen Erschütterungen mehr beeinflußt. Es ist anzunehmen, daß die kristallinen Schiefer spätestens damals ihren jetzigen Mineralbestand erhielten, und vermutlich fällt auch in diese Zeit die Bildung der erwähnten Mineralklüfte. Da es sich aber um keineswegs sehr großartige und verbreitete Erscheinungen handelt, so ist eine Entstehung gelegentlich späterer lokaler Ereignisse nicht ausgeschlossen; es käme namentlich das Tertiär in Frage, das in dem benachbarten ostbayerischen Grenzgebirge und sonst bedeutende geologische Erschütterungen mit sich brachte.

An Großartigkeit und Mineralreichtum lassen sich die Klüfte des Fichtelgebirges kaum mit denjenigen der Alpen vergleichen, sie sind aber deshalb interessant, weil sie anscheinend die einzigen außerhalb der Alpen sind, die ihnen mit Sicherheit hinsichtlich Entstehung, Art des Vorkommens und Mineralbestand entsprechen, nur daß eben eine — übrigens auch in den Alpen nicht gerade häufige — pneumatolytische Materialzufuhr fehlt. Außerhalb der Alpen und des Fichtelgebirges sind analoge Klüfte vielleicht die in einem Gneis von Kuttenberg in Böhmen[1]) mit Quarz, Adular, Calcit, Muskowit, Pennin, Anatas, Brookit, Pyrit, Arsenopyrit und Turmalin, die aber sehr unvollkommen bekannt sind, dann die von Fronolen in Wales[2]) mit Albit, Anatas und Brookit, solche von Somerville in Massachusetts[3]) mit Quarz, Calcit, Albit, Titanit, Brookit, Anatas, Rutil, Albit und einigen Sulfiden, sowie die von Kirjäbinsk im Ural[4]) mit Chlorit, Albit und Calcit. Unzweifelhaft sind aber entsprechende Klüfte weiter verbreitet, da sicher an zahlreichen Stellen Gelegenheit zu ihrer Entstehung gegeben war, und es ist wohl zu erwarten, daß allmählich noch andere Fundorte dieser in jeder Hinsicht interessanten Mineralvorkommen bekannt werden.

---

1) K. Vrba, Centralbl. f. Min. usw. 1901, 504; Lechner, Tscherm. Mitt. **22**, 1902, 79.
2) Greg u. Lettsom, Minerals of Great Britain 1858, 366.
3) Ch. Palache, Rosenbusch-Festschrift 1906, 312.
4) G. Rose, Gilberts Annalen 73, 1823, 189; Glinka, diese Ztschr. **22**, 163.

XXII. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. XI.

Von

Rudolf Scharizer in Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

Inhalt.

21. Die Kaliumferrisulfate.

---

21. Die Kaliumferrisulfate.

I. Der Metavoltin.

§ 92. **Der natürliche Metavoltin.** In der Natur findet sich, wenn man vom Voltait absieht, der ja ein Kaliumferroferrisulfat ist, nur ein einziges Kaliumferrisulfat, nämlich der Metavoltin.

»Metavoltin« nannte J. Blaas[1]) ein gelbes Mineral, das in höchstens 0,5 mm großen, zu schuppigen Aggregaten vereinigten hexagonalen Kriställchen mit Voltait zusammen zu Madeni Zagh in Persien vorkommt. Nach Blaas ist die Zusammensetzung des Minerales folgende:

---

1) Sitzungsber. d. Wiener Akad. (1883) 87, 1. Abt., 157.

SO_3	= 46,90 %	Mol.-Quot. =	0,586
Fe_2O_3	= 21,20		0,132
FeO	= 2,92		0,040
K_2O	= 9,87		0,104
Na_2O	= 4,65		0,075
H_2O	= 14,58		0,810
	100,12		

J. Blaas macht selbst schon auf die Ähnlichkeit mit dem Mausschen Salz Haidingers[1]) aufmerksam, mit dem der Metavoltin sowohl die Kristallgestalt als auch den Pleochroismus: parallel c hellgelb, parallel a dunkelbraun, gemein hat. Aber die chemische Zusammensetzung des Mausschen Salzes ist, da es frei von Eisenoxydul und Natrium ist, wesentlich anders. Die perzentuare Zusammensetzung des Mausschen Salzes ist nämlich:

	%	Mol.-Quot.	Theor. Zusammensetzung $[KSO_4]_4[Fe(HO)]_2 + 5$ aq
SO_3	41,7	0,521	40,68
Fe_2O_3	20,8	0,130	20,34
K_2O	23,1	0,249	25,25
H_2O	14,4	0,800	13,73
	100,0		100,00

Das Molekularverhältnis von $[H_2O + K_2O] : Fe_2O_3 : SO_3$ ist genau gleich 8 : 1 : 4. Wenn man nun annimmt, daß ein kleiner Teil des Wassers ($\frac{1}{25}$) das Kaliumoxyd ersetzt, so folgt daraus die Formel $(HK)_4Fe_2S_4O_{17} + 6$ aq, und da durch die Schwefelsäure nicht alle Valenzen von (HK) und Fe_2 abgesättigt werden, die Formel $[(HK)SO_4]_4[Fe(HO)]_2 + 5$ aq. $[HSO_4]_4[Fe(HO)]_2 + 6$ aq ist die Formel der Ferrischwefelsäure, das Maussche Salz somit ein kristallwasserärmeres Kalisalz dieser Säure.

Nun hat auch Zambonini[2]) durch Kristallisierenlassen einer wässerigen Lösung vesuvianischer Kratersublimationen neben anderen Salzen eine dem Metavoltin ganz ähnliche Substanz[3]) erhalten, deren chemische Zusammensetzung war:

SO_3	= 42,98 %	Mol.-Quot. =	0,537
Fe_2O_3	= 21,49		0,134
K_2O	= 21,03		0,223
H_2O	= 14,35		0,797
	99,85		

1) Pogg. Ann. (1827) **11**, 79.

2) Atti R. Ac. d. Sc. fis. e. mat. Napoli (1906) **2**, 13; diese Zeitschrift (1908) **44**, 643.

3) Die Substanz bildete sechsseitige Blättchen, war optisch einachsig, negativ und besaß starken Pleochroismus: ω = braun, ϵ = ölgelb.

Aus diesen Analysenergebnissen leitet Zambonini die Formel $K_{10}Fe_6S_{12}O_{50}$ + 18 aq ab. Da aber auch hier die Schwefelsäure nicht alle Valenzen des Kaliums und des Eisens absättigt, ist die wahrscheinlichere Formel $H_2K_{10}[Fe(HO)]_6[SO_4]_{12}$ + 14 aq oder $[HK]_4[Fe(HO)]_2[SO_4]_4$ + 4,66 aq. Der Metavoltin Zamboninis ist demnach wasserärmer als das Mausche Salz.

Um nun den Unterschied zwischen dem natürlichen Metavoltin von Madeni Zagh und dem Metavoltin Zamboninis bzw. dem Mausschen Salz zu erklären, können verschiedene Annahmen gemacht werden.

1. Könnte dem Metavoltin von Madeni Zagh ein Ferrosalz mechanisch beigemischt gewesen sein. Diese Annahme ist nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, denn wenn der Metavoltin von Madeni Zagh, wofür dessen Paragenese spricht, ein Zersetzungsprodukt des Voltaites ist, so kann, wie an anderer Stelle[1] gezeigt wurde, Ferrosulfat zugegen sein. Dieses Ferrosulfat konnte aber zur Zeit der Untersuchung nicht mehr Eisenvitriol gewesen sein, sondern mußte durch Verstäubung in Szomolnokit [$FeSO_4$ + aq] umgewandelt worden sein. Die Austeilung der Bestandteile auf die beiden Komponenten Szomolnokit und Metavoltin wäre dann nachstehende:

	Szomolnokit	Metavoltinrest
SO_3	40	546
Fe_2O_3	—	132
FeO	40	—
K_2O	—	104
Na_2C	—	75
H_2O	40	777

In diesem Metavoltinrest ist das Verhältnis $[H_2O + K_2O + Na_2O]$: $Fe_2O_3 : SO_3 = 7{,}24 : 1 : 4{,}14$. Daraus würde die Formel $[(HNaK)SO_4]_4$ $[Fe(HO)]_2$ + 4,24 aq folgen, wobei sich aber ein Überschuß an SO_3 mit 1,5 % ergäbe. Dieser errechnete Metavoltin enthielte dann weniger Kristallwasser als der Metavoltin Zamboninis, und das Verhältnis des kalivertretenden Konstitutionswassers zu den Alkalien wäre dann 1 : 2 statt 1 : 5.

2. Eine andere Annahme wäre folgende: das Ferrooxyd ist ein wesentlicher Bestandteil des Metavoltinmoleküls. Dies wäre nur dann möglich, wenn sich anstatt des einwertigen Radikals $[KSO_4]$ das ebenfalls einwertige Radikal $[(HO)FeSO_4]$ oder das zweiwertige Radikal $\left[Fe <^{SO_4}_{SO_4}\right]$ am Aufbau der Verbindung beteiligen würde. Die Einführung des ersteren

[1] Diese Zeitschrift (1914) 54, 132.

Ferroradikales würde am Schwefelsäureüberschuß nichts ändern, die Einführung des letzteren würde einen ebenso großen Abgang im Gefolge haben.

3. Schließlich könnte auch, da der Metavoltin von Madeni Zagh mit dem Voltait genetisch verknüpft ist, dieses Mineral die analysierte Substanz verunreinigt haben. Bei einer diese Annahme berücksichtigenden Berechnung müßte man vom Molekularverhältnis $Fe_2O_3 : SO_3$ beim natürlichen Metavoltin ausgehen, das 1 : 4,44 und das, weil dieses Verhältnis beim Voltait immer 1 : 8, beim Metavoltin 1 : 4 ist, auf ein Gemenge von 8 Metavoltin und 1 Voltait hindeuten würde. Teilt man nun auf diese Weise die Bestandteile aus, so erhält man:

	K_2O	FeO	Fe_2O_3	SO_3	H_2O
Voltait	15	40	15	120	180
d. s. Voltait I	12,5	25	12,5	100	150
» II	2,5	15	2,5	20	30
Metavoltinrest	164	—	117	466	630

Es wären demnach ungefähr 20 % Voltait dem Metavoltin beigemengt, und bei diesem wäre dann $[H_2O + K_2O] : Fe_2O_3 : SO_3 = 6,61 : 1 : 4,0$, was zur Formel $[(HK)SO_4]_4[Fe(HO)]_2 + 3,61$ aq führen würde. Das die Alkalien ersetzende Konstitutionswasser würde sich dann zu den Alkalien wie 1:3,34 verhalten. Der so errechnete Metavoltin wäre also noch wasserärmer als der Zamboninis.

Bei der Seltenheit des Metavoltins in der Natur wäre die Lösung der Frage nach seiner chemischen Konstitution wohl noch lange nicht möglich gewesen. Darnach ist es freudig zu begrüßen, daß die synthetische Darstellung des Metavoltin keine Schwierigkeiten bereitet und man an diesem Material die Lösung obiger Frage versuchen kann.

§ 93. **Der künstliche Metavoltin.** Künstlicher Metavoltin wurde außer von Maus auch noch von W. Richter, R. Richter, Marignac[1]), Anthon, Hilgard und Scheerer dargestellt und analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die ich der Arbeit von Scheerer[2]) entnehme, enthält nachstehende Tabelle. Die Analysen sind nach dem Wassergehalte geordnet.

---

1) Ann. d. mines (1856) (5) **9**, 13.

2) Pogg. Ann. (1852) **87**, 73 u. f.

	1. Scheerer		2. R. Richter		3. Hilgard		4. Scheerer	
	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.
SO_3	43,27	0,541	41,89	0,524	41,99	0,525	43,90	0,549
Fe_2O_3	21,09	0,132	21,06	0,133	21,27	0,133	22,05	0,138
K_2O	17,00	0,180	20,48	0,217	20,54	0,218	17,94	0,191
H_2O	18,67	1,037	16,57	0,920	16,20	0,900	16,06	0,894
	100,00		100,00		100,00		100,00	

	5. Anthon		6. Marignac		7. Marignac		8. Maus	
	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.
SO_3	42,6	0,532	42,69	0,534	42,78	0,535	41,7	0,521
Fe_2O_3	21,2	0,133	21,54	0,135	21,60	0,135	20,8	0,130
K_2O	20,5	0,218	20,91	0,222	20,99	0,222	23,1	0,249
H_2O	15,4	0,855	15,18	0,843	14,50	0,806	14,4	0,800
	99,7		100,32		99,87		100,0	

	9. W. Richter		10. Scheerer		11. Scheerer		12. Scheerer	
	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.
SO_3	42,1	0,525	43,28	0,541	45,36	0,567	45,20	0,565
Fe_2O_3	21,5	0,134	21,90	0,137	22,92	0,143	22,75	0,142
K_2O	22,2	0,235	20,86	0,221	20,09	0,213	21,50	0,228
H_2O	14,2	0,789	13,85	0,770	11,63	0,646	10,52	0,584
	100,0		99,89		100,00		99,91	

Bei allen angeführten Analysen ist das Verhältnis $Fe_2O_3 : SO_3$ nahezu 1 : 4, das Verhältnis $K_2O : Fe_2O_3$ immer kleiner als 2 : 1, dagegen ist der Wassergehalt sehr schwankend. Wenn man die Formel dieser Substanzen wieder $[(HK)SO_4]_4[Fe(HO)]_2 + x$ aq schreiben würde, so wäre x im Maximum 6,22, im Minimum 2,67.

Angesichts dieser Tatsachen muß ich es als einen besonders günstigen Zufall bezeichnen, daß während des Sommers 1914 aus einer gemischten Lösung von Kalium- und Ferrisulfat von der annähernden Zusammensetzung des Kaliumeisenalauns sich schöne Metavoltinkristalle ausschieden und mir das erste Material zu nachstehenden Untersuchungen lieferten.

Die Kristalle stellten hexagonale Säulen dar, die, wie schon Marignac bemerkte, außer Prisma und Basisfläche nicht die geringsten Andeutungen anderweitiger Flächen aufwiesen. Sie erreichten nicht selten die Länge von 7 mm und waren fast ebenso dick. Die Spaltung nach der Basisfläche war gut, und durch ein solches Spaltblättchen konnte man im konvergenten Lichte das Achsenbild eines optisch einachsigen, negativen Kristalles sehen,

was mit den Beobachtungen Lacroixs[1]) übereinstimmt. Der Pleochroismus der Kristalle war sehr stark, hellgelb für Schwingungen parallel zur Hauptachse, gelbbraun für solche senkrecht darauf. Die Absorption des ordentlichen Strahles war, worauf auch schon Haidinger aufmerksam machte, so stark, daß er in etwas dickeren Plättchen ganz ausgelöscht wurde. Die hellgelbe Achsenfarbe kommt durch die Absorption des blauen und violetten Spektralanteiles zustande, die gelbbraune dadurch, daß sich die Absorption bis ins Grün erstreckt.

Die Kristalle gehören somit dem hexagonalen Kristallsystem an. Sie waren, solange sie in der Mutterlauge lagen, vollkommen klar und durchsichtig. Aus der Lösung herausgenommen, wurden sie ziemlich rasch trübe.

Die Analysenergebnisse von Kristallen dreier verschiedener Generationen sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt.

	1. Generation		2. Generation		3. Generation	
	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.
SO_3	43,21	0,540	43,31	0,541	43,23	0,540
Fe_2O_3	21,59	0,135	21,66	0,135	21,67	0,135
K_2O	21,16	0,225	20,75	0,220	20,13	0,213
Na_2O	0,35	0,006	0,60	0,009	0,35	0,006
H_2O	14,09	0,783	14,11	0,784	14,48	0,804
	100,00		100,00		100,00	

Alle drei Generationen haben fast die gleiche Zusammensetzung. Das Molekularverhältnis $Fe_2O_3 : SO_3$ ist bei allen genau 1 : 4, und wie bei den früheren Analysen ist das Verhältnis $[K_2O + Na_2O] : Fe_2O_3$ kleiner als 2 : 1. Nach der schon oben mehrfach gebrauchten Schreibweise würde, da $[H_2O + R_2O] : Fe_2O_3 : SO_3 = 7{,}53 : 1 : 4$ ist, die Formel lauten: $[(HK)SO_4]_4$ $[Fe(HO)]_2 + 4{,}53$ aq. Das Verhältnis des die Alkalien vertretenden Wassers zu den Alkalien ist schwankend zwischen 1 : 5,9 und 1 : 4,3.

Diese künstlichen Metavoltine stimmen in ihrer Zusammensetzung ganz gut mit dem Metavoltin Zamboninis überein, der ja, da er sich erst beim Eindampfen einer Lösung vesuvianischer Kratersublimationen bildete, eigentlich auch nicht als ein natürliches Vorkommen angesprochen werden kann.

§ 94. **Der verstäubte Metavoltin.** Der von mir hergestellte optisch einachsige Metavoltin trübt sich bald nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge infolge Wasserverlust. Eine Probe der Generation I, die mehrere Wochen der Einwirkung der Zimmerluft ausgesetzt und mit ihr ins Gleichgewicht gekommen war, hatte nachstehende Zusammensetzung:

---

1) Bull. soc. min. d. Fr. (1907) **30**, 30; diese Zeitschrift **46**, 488.

		Mol.-Quot.
SO_3	= 44,19 %	0,554
Fe_2O_3	= 21,99	0,137
K_2O	= 21,12	0,224
Na_2O	= 0,54	0,009
H_2O	= 11,92	0,662
	99,76 %	

Das Molekularverhältnis $[H_2O + R_2O] : Fe_2O_3 : SO_3 = 6,53 : 1 : 4,05$. Dies führt zur Formel $[(HR)SO_4]_4[Fe(HO)]_2 + 3,53$ aq.

Der die Verstäubung bedingende Wasserverlust hat tiefgreifende Änderungen der optischen Eigenschaften der Substanz im Gefolge. Spaltblättchen oder nach {0001} tafelförmige Kristalle, die früher zwischen gekreuzten Nicols dunkel geblieben waren, waren jetzt doppelbrechend und so innig verzwillingt, daß dickere Blättchen überhaupt nicht mehr auslöschten. Manchmal konnte man einzelne optisch verschieden orientierte Teilchen erkennen und zwischen ihnen Winkelunterschiede in der Lage der Schwingungsrichtungen von ungefähr 30° feststellen, was auf eine Zwillingsbildung nach dem Aragonitgesetz hinweisen würde, wenn $(110) : (1\bar{1}0) = 60°$ ungefähr.

Wenn man verstäubte Metavoltinkristalle zerdrückt und dann in verdünnten Kanadabalsam einlegt, so gelingt es manchmal, deutlich zwei Arten von Splittern zu unterscheiden, nämlich stark pleochroitische und nicht pleochroitische.

Die stark pleochroitischen Splitter zeigen die Achsenfarben farblos und braun. Wenn die Blättchen oblonge Gestalt besitzen, sind die Schwingungen parallel zur längeren Kante braun, die senkrecht dazu je nach der Dicke farblos oder gelb, also gerade umgekehrt wie beim unverstäubten Metavoltin. Die nicht pleochroitischen Blättchen zeigen das Achsenbild eines optisch zweiachsigen negativen Kristalles mit großem Achsenwinkel.

Man dürfte daher für den verstäubten Metavoltin das rhombische oder monokline System annehmen. Das spezifische Gewicht, mit der Schwebemethode bestimmt, ist 2,434.

Bei der Verstäubung wird neben der schon vorher vorhandenen Spaltung nach {0001} noch eine Absonderung nach den Flächen des hexagonalen Prismas der unverstäubten Metavoltinkristalle sichtbar.

§ 95. **Der Wassergehalt des unverstäubten Metavoltins.** Die Beobachtung, daß der künstliche Metavoltin beim Liegen an der Luft verstäubt, gäbe eine Stütze für die Deutung der Analyse des Metavoltins von Madeni Zagh nach der Annahme 3, da ja die Formel des errechneten Metavoltinrestes mit der des verstäubten Metavoltins übereinstimmt. Eine Un-

stimmigkeit liegt aber darin, daß J. Blaas an den Kristallen von Madeni Zagh die optische Einachsigkeit feststellte.

Diese leichte Verstäubbarkeit läßt ferner auch den Gedanken aufkommen, daß schon der beobachtete Wassergehalt des anscheinend frischen künstlichen Metavoltins durch diese Eigenschaft beeinflußt ist. Dieser Gedanke liegt um so näher, als das dem Metavoltin entsprechende Natriumsalz der Ferrischwefelsäure $[(HSO_4)_4(FeHO)_2 + 6\,aq]$, der Sideronatrit $[(NaSO_4)_4(FeHO)_2 + 6\,aq]$ ebensoviel Kristallwasser enthält wie jene, während beim Metavoltin bisher nur ein einziges Mal — Analyse 1 von Scheerer — ein ähnlicher Kristallwassergehalt beobachtet wurde. Immer war er kleiner als 6 Moleküle, und bei meinen und Zamboninis Analysen sinkt er auf 4,24 Moleküle herab. Die früher angeführten Analysen 10, 11 und 12 kommen hier wegen der Herstellungsart des Analysenmaterials nicht in Betracht[1]).

Da die Verstäubung nur eintritt, wenn der Dampfdruck des Kristallwassers größer ist als der Partialdruck des Wasserdampfes in der umgebenden Luft, so muß die Verstäubung rückgängig gemacht werden können, wenn man den Wasserdampfgehalt der Luft erhöht.

Zu diesem Behufe brachte ich ein mehrere Jahre altes Präparat von verstäubtem Metavoltin zugleich mit Wasser unter eine gutschließende Glasglocke und bestimmte die Gewichtszunahme, bis Gewichtskonstanz eingetreten war. In diesem Augenblicke betrug die Gewichtszunahme 6,33 %. Diese Menge als angelagertes Kristallwasser betrachtet würde den Wassergehalt der Substanz auf 6,19 Moleküle erhöhen. Das entspräche nahezu dem Wassergehalt von Scheerers Analyse 1. Das ganze aufgenommene Wasser gab die Substanz beim Stehen an der Luft bei Zimmertemperatur in 9 Stunden wieder ab.

Bricht man aber den Versuch nicht bei der ersten 24 Stunden anhaltenden Gewichtskonstanz ab, sondern läßt man auch weiter die Substanz im feuchten Raume, so setzt die Wasseraufnahme von neuem ein. Es treten dann noch öfters Stillstände in der Gewichtszunahme, ja sogar Gewichtsverminderungen ein, so daß es außer Zweifel stehen dürfte, daß auch die Schwankungen der Temperatur im Arbeitszimmer den Gang der Wasseraufnahme beeinflussen.

7,6646 g verstäubten Metavoltins nahmen z. B. in 70 Tagen 0,8770 g, d. s. 11,44 % H_2O auf. Diese Menge entspricht 4,64 Molekülen. Wenn das ganze Wasser als Kristallwasser vom Metavoltin aufgenommen worden wäre, so müßte sich sein Kristallwassergehalt auf 7,72 Moleküle erhöht haben. Während der Versuchsdauer traten siebenmal Rückschläge, d. i.

1) Kristallwassergehalt $= \dfrac{\text{Mol.-Quot. } (H_2O + R_2O)}{\text{Mol.-Quot. } Fe_2O_3} - 3.$

Gewichtsabnahmen ein, die zwischen zwei Wägungen im Mittel 0,1300 g, d. s. 1,69 % oder ungefähr 0,7 Moleküle H_2O betrugen.

Als diese Substanz nachher an freier Luft stehen gelassen wurde, verlor sie innerhalb 92 Stunden alles aufgenommene Wasser bis auf 0,1070 g.

Als die Substanz neuerdings in den feuchten Raum gebracht wurde, setzte die Wasseraufnahme wieder ein, aber mit einem viel langsameren Tempo. Um die Wassermenge, die der verstäubte Metavoltin früher in 70 Tagen aufgenommen hatte, d. i. 10,05 %, wieder zu absorbieren, benötigte nun die Substanz 96 Tage. Diese Erscheinung kann nur ihre Ursache in einer teilweisen molekularen Umlagerung der Substanz haben, durch die deren Aufnahmefähigkeit für Wasser vermindert wurde. In 275 Tagen betrug die Gewichtszunahme im ganzen 18,42 %, in 373 Tagen 27 %, also mehr als das Doppelte der ursprünglichen Wassermenge.

Wurde der Versuch noch weiter fortgesetzt, so wurden die an der Oberfläche liegenden, der Einwirkung der Feuchtigkeit am unmittelbarsten ausgesetzten Partien trübe und nahmen eine rotbraune Farbe an. Bei genügend langer Dauer des Versuches sammelte sich im Tiegel, der die Metavoltinkristalle enthielt, eine klare farblose Flüssigkeit an.

Das früher lose Haufwerk der verstäubten Metavoltinkristalle war während des Versuches zu einer festen Masse verkittet worden. Die Oberfläche der Kristalle war drusig geworden, weil sich auf ihr winzige Kriställchen angesetzt hatten.

§ 96. **Die Verstäubungsgeschwindigkeit.** Kristalle der früher erwähnten 2. Generation wurden aus der Mutterlauge herausgenommen, rasch zwischen Filterpapier abgetrocknet und dann so lange an der Luft stehen gelassen, bis Gewichtskonstanz erreicht worden war, was nach 24 Stunden eintrat. Die Gewichtsverluste betrugen:

in den ersten 7	Stunden	1,27 %	oder	0,181 %	in der Stunde
in weiteren 16	»	0,66 %	»	0,041 %	» » »

Der Gesamtwassergehalt war 15,39 %, der Eisenoxydgehalt 21,07 %. Somit entsprach die Substanz nach dem Einwägen mit ihren 6½ Molekülen Kristallwasser dem Richterschen Präparat, nach 7 Stunden mit 6 aq dem Mausschen Salz, und nach weiteren 16 Stunden dem Zamboninischen Metavoltin.

Bei einem zweiten Versuch wurde der aus der Mutterlauge herausgenommene Metavoltin zuerst mit wenig Wasser gewaschen — es war dies angängig, weil der Metavoltin in Wasser sehr schwer löslich ist —

und dann mit Filterpapier rasch abgetrocknet. 1,0400 g Substanz verloren dann:

in	3	Stunden	0,0235 g = 0,0078 g	pro Stunde
in weiteren	3	»	0,0040 g = 0,0018 g	» »
» »	$1\frac{1}{2}$	»	0,0025 g = 0,0018 g	» »
» »	$3\frac{1}{2}$	»	0,0022 g = 0,0006 g	» »
» »	14	»	0,0048 g = 0,00035 g	» »
» »	$3\frac{1}{2}$	»	0,0012 g = 0,00036 g	» »
» »	19	»	0,0023 g = 0,00012 g	» »

Der Gesamtverlust in 48 Stunden betrug 0,0405 g = 3,89 %.

Vergleicht man nun beide Versuchsreihen, so sieht man, daß in beiden die Verluste zwischen der 7. und 24. Stunde vollkommen identisch sind, nämlich 0,66 % bei der ersten, 0,67 % bei der zweiten Versuchsreihe. Der Verlust in den ersten 7 Stunden ist aber beim zweiten Versuch 2,89 %, also um 1,62 % größer als beim ersten. Dies hat zweifellos seinen Grund in der Vorbehandlung der zum zweiten Versuch verwendeten Substanz. Das hier den Metavoltinkristallen noch anhaftende Waschwasser entweicht aber ziemlich rasch, und man könnte daher aus den mitgeteilten Tatsachen den Schluß ziehen, daß der Kristallwassergehalt des künstlichen Metavoltins mindestens 6 Moleküle beträgt.

§ 97. **Der Einfluß der Temperatur auf den Wassergehalt des unverstäubten Metavoltins.** Die Verstäubungsgeschwindigkeit einer wasserhaltenden Substanz ist eine Funktion der Temperatur. Es muß daher eine Temperatur geben, bei welcher sie den Wert Null erreicht. Diese Temperatur konnte ich durch einen glücklichen Zufall für den künstlichen Metavoltin bestimmen.

Im November 1917 wurden die Räume des Institutes wegen Kohlenmangel schlecht geheizt. In jenem Raum, in dem meine Versuchslösungen standen, dürfte die Temperatur kaum 10° Cels. überschritten haben. Hier war in einem Becherglase eine kaliumhaltende Ferrisulfatlösung vollkommen eingetrocknet. Auf pulvrigem, gelbbraunem, basischem Ferrisulfat saßen 1 cm lange und fast ebenso dicke, klare hexagonale Säulen von Metavoltin auf.

Ihr Volumgewicht betrug bei 9° Cels. 2,412. Die Kristalle zeigten den bekannten starken Pleochroismus, und durch die Spaltblättchen nach {0001} sah man das Achsenbild eines optisch einachsigen, negativen Kristalles. Mit Hilfe eines kleinen Pulfrichschen Refraktometers bestimmte ich $\omega = 1,541$, $\varepsilon = 1,528$.

Die chemische Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	%	Mol.-Quot.	Utahit	Metavoltin	berechnet	Beob. — Rech.
SO_3	42,12	0,5265	42	5208	42,23 %	— 0,11 %
Fe_2O_3	21,57	0,1348	42	1302	21,64	— 0,07
K_2O	20,50	0,2174	—	2174	20,62	— 0,12
Na_2O	0,62	0,0100	—	100	0,62	± 0,00
H_2O	14,71	0,8172	84	8142	14,89	— 0,18
Unlöslich	0,29	—	—	—	—	—
	99,81	—	—	—	100,00	—

Die Analyse führt zum Molekularverhältnis $[H_2O + R_2O] : Fe_2O_3 : SO_3 =$ 7,75 : 1 : 3,91, welches Verhältnis dem von 8 : 1 : 4 nahesteht. Der Gehalt an Eisenoxyd ist sicherlich etwas zu groß, und das ist erklärlich, da die Möglichkeit besteht, daß die Metavoltinkristalle etwas von dem braunen basischen Ferrisulfat umschlossen haben.

Wenn man nun von der Summe $[H_2O + R_2O]$ ausgehend den Metavoltin nach dem Verhältnis 8 : 1 : 4 berechnet, so bleibt ein Überschuß von Eisenoxyd und Schwefelsäure im molekularen Verhältnis 1 : 1 übrig. Dieses Verhältnis entspricht dem Utahit. Berechnet man nun die Zusammensetzung unter der Annahme, daß der 32. Teil des Eisenoxydes dem Utahit angehört, so erhält man die oben angeführten Zahlen, die mit der Beobachtung gut übereinstimmen.

In Prozenten ausgedrückt würde die Utahitbeimengung ungefähr 1,6 % betragen.

Die Zusammensetzung dieses Metavoltins entspricht somit der des Mausschen Salzes $[(HK)SO_4]_4[Fe(HO)]_2 + 5$ aq.

Wie lange diese Kristalle im Becherglas ohne Mutterlauge lagen, weiß ich nicht. Daß sie nicht verstäubt waren, ist sicherlich nur eine Folge der niederen Temperatur, bei der sie sich bildeten. Tatsächlich setzte sofort die Verstäubung ein, wenn die Kristalle in dem Raume, wo sie entstanden waren, nur von der Sonne beschienen wurden, oder wenn sie in ein nur etwas wärmeres Zimmer gebracht wurden. Ich versuchte durch Bestreichen mit Firnis dem Verstäuben Einhalt zu tun, doch vergebens. In einem Zimmer, dessen Temperatur zwischen 11,5—14° Cels. schwankte, verloren die Kristalle in den ersten 24 Stunden nur 0,2 % = 0,008 % pro Stunde.

§ 98. **Die Entwässerungskurven der verschiedenen Metavoltine.** Von den drei bisher beobachteten Typen von Metavoltinen mit 5, 4,5 und 3,5 aq wurden die Wasserverluste bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse der Versuche, die in Fig. 1 auch graphisch dargestellt sind, enthalten nachstehende Tabellen.

1. Metavoltin von der Formel $[(HK)SO_4]_4[Fe(HO)]_2 + 5$ aq.

t	%	*t*	%	*t*	%	*t*	%	*t*	%	*t*	%
34	4,15	80	6,74	122	8,75	154	13,04	184	14,05	232	14,63
48	5,77	92	7,07	134	10,13	165	13,50	194	14,17	243	14,71
75	6,35	100	7,44	145	11,71	170	13,70	208	14,45	—	—

2. Metavoltin von der Formel $[(HK)SO_4]_4[Fe(HO)]_2 + 4{,}55$ aq.

Für diese Versuche wurden Kristalle aller drei auf Seite 425 beschriebenen Generationen verwendet. In Fig. 1 sind nur die Werte der Generation 3 eingetragen.

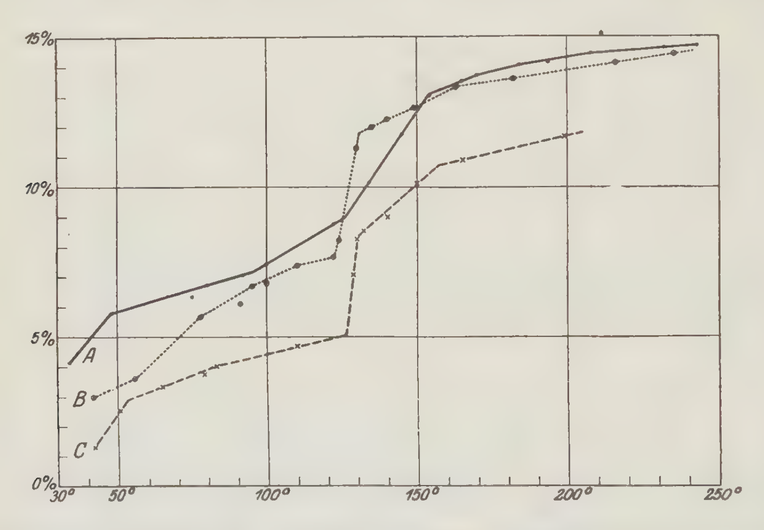
Temperatur	43	51	56	67	71	78	87	91	95	98	100	102	105
1. Generation	—	—	—	5,30	—	—	6,22	—	—	—	—	6,61	—
2. »	—	3,21	—	—	5,12	—	—	—	—	6,13	—	—	6,46
2. »	—	3,01	—	—	4,68	—	—	—	—	5,73	—	—	6,07
3. »	2,98	—	3,60	—	—	5,69	—	6,10	6,68	—	6,88	—	—
Temperatur	**110**	**115**	**122**	**124**	**127**	**130**	**134**	**135**	**138**	**140**	**149**	**152**	**154**
1. Generation	—	6,82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2. »	—	—	—	—	11,31	—	—	—	12,37	—	—	—	12,67
2. »	—	—	—	—	10,83	—	—	—	11,99	—	—	—	12,23
3. »	7,37	—	7,69	8,19	—	11,29	11,86	12,01	—	12,24	12,65	12,95	—
Temperatur	**163**	**164**	**165**	**172**	**182**	**196**	**200**	**216**	**218**	**235**	**245**	**255**	**320**
1. Generation	—	13,37	—	—	—	—	13,88	—	—	14,08	—	14,29	—
2. »	—	—	12,88	—	—	13,61	—	—	13,22	—	14,08	—	14,11
2. »	—	—	12,52	—	—	13,22	—	—	13,47	—	13,69	—	13,75
3. »	13,37	—	—	13,37	13,60	—	—	14,15	—	14,46	—	14,46	—

3. Verstäubter Metavoltin von der Formel $[(HK)SO_4]_4[Fe(HO)]_2 + 3{,}53$ aq.

Temperatur	42	47	51	64	65	79	82	83	104	110	124	129
Versuchsreihe I	—	1,99	—	3,39	—	—	4,10	—	4,30	—	4,94	—
» II	1,32	—	2,55	—	3,34	3,79	—	4,03	—	4,69	—	7,06
Temperatur	**130**	**132**	**140**	**147**	**150**	**157**	**165**	**186**	**199**	**210**	**223**	**243**
Versuchsreihe I	—	—	—	10,25	—	10,73	—	11,31	—	11,61	11,65	11,92
» II	8,25	8,50	9,01	—	10,09	—	10,90	—	11,69	—	—	—

Von diesen drei Versuchen stimmen die mit dem entwässerten Metavoltin ausgeführten am besten überein, weshalb auch diese zuerst diskutiert werden sollen.

Verstäubter Metavoltin. Die in Fig. 1 unter *C* dargestellte Entwässerungskurve dieses Metavoltins läßt deutlich vier Knickpunkte erkennen, die ungefähr bei 54°, 126°, 130° und 157° liegen. Die bei über 130° entweichende Wassermenge dürfte Konstitutionswasser sein, denn sie entspricht genau der Wassermenge, die sich aus dem Hydroxyl des Ferrioxydes und dem kaliumersetzenden Wasserstoff beim Erhitzen bilden würde. Diese Wassermenge beträgt theoretisch [2,57 + 0,74] = 3,31 %. Beobachtet wurden 3,42 % H_2O. Unter 130° entweicht dann das Kristallwasser, nämlich



3,53 Moleküle oder 8,61 %. Das Kristallwasser zeigt aber auch ungleichstarke Bindung, und die Wassermengen, die bis 54°, zwischen 54 und 124° und zwischen 124 und 130° weggehen, verhalten sich wie 1 : 1 : 1,5 in erster Annäherung.

Metavoltin von der Formel: $[(HK)SO_4]_4[Fe(HO)]_2 + 4{,}55$ aq. Die mit diesen Metavoltinen ausgeführten Versuche zeigen nicht jene gute Übereinstimmung in den Zahlen wie die beim verstäubten Metavoltin. Die Entwässerungskurve *B* hat annähernd die gleiche Gestalt wie die Kurve *C*, nur ist sie entsprechend dem größeren Wassergehalt längs der Ordinatenachse verschoben.

Berechnet man, so wie oben, die Menge des Konstitutions- und Kristallwassers, so erhält man:

	1. Generation	2. Generation	3. Generation
Konstitutionswasser =	3,13 %	3,17 %	3,35 %
Kristallwasser =	10,96	10,94	11,13

Es entspricht also auch hier der Knickpunkt der Entwässerungskurve bei 130° der Scheide zwischen beiden Wasserarten und der Knickpunkt bei 163° der Trennung des aus Hydroxyl entstandenen und aus dem kaliumersetzenden Wasserstoff entstandenen Wassers. Die Theorie verlangt [2,43 + 0,92] = 3,35, beobachtet wurden [2,08 + 1,09] = 3,17 % H_2O. Zwischen 122 und 130° treten auch hier 1½ Moleküle Wasser aus, und das Kristallwasser, das über und unter 122° entweicht, verhält sich nahezu wie 1½ : 3. Der erste Knickpunkt bei 54° tritt hier nicht so wie in der Kurve *C* in Erscheinung.

Zambonini hat an seinem Metavoltin gleichfalls Wasserbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Er fand, daß bei 105 bis 109° Cels. 6,53 %, bei 174—176° 12,61 % und bei 205—207° 13,44 % H_2O entweichen. Diese Werte stimmen gut mit den von mir gefundenen überein, sind aber wegen der willkürlich gewählten Temperaturen für eine Diskussion unbrauchbar.

Metavoltin von der Formel: $[(HK)SO_4]_4[Fe(HO)]_2 + 5$ aq. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Kurve *A* in Fig. 1 graphisch dargestellt. Diese Kurve weicht in ihrem oberen Verlaufe stark von der Kurve *B* und *C* ab, stimmt dagegen im Anfang mit Kurve *C* gut überein. Wenn man fußend auf der Seite 425 gegebenen Austeilung der Bestandteile die Menge des Kristall- bzw. Konstitutionswassers berechnet, so erhält man:

Konstitutionswasser:	Utahit	0,15 %	3,08
	Metavoltin	2,93	
Kristallwasser:		11,66	
		14,74	

Vom Konstitutionswasser des Metavoltins kommen 0,59 % auf H_2O aus dem kaliumersetzenden Wasserstoff und 2,34 % auf aus [HO] entstandenes Wasser. Diese Wassermenge entweicht über 145°, bei einer Temperatur, der kein Knickpunkt in der Entwässerungskurve entspricht. Ich war leider nicht mehr in der Lage, diese Unstimmigkeit durch eine neue Versuchsreihe aufzuklären, da unterdessen der Rest des vorhandenen Materiales verstäubt war. Die Wassermengen, die unter 48° und zwischen 48 und 122° weggehen, verhalten sich wie 2,5 : 1. Zwischen 122 und 145° würden dann wieder 1½ Moleküle entweichen.

§ 99. **Die Formel des Metavoltins.** Der erste, der die Formel für den künstlichen Metavoltin diskutierte, war Th. Scheerer. Auf Grund der Analysen von R. Richter und Hilgard stellte er die »Atomproportion« $\dddot{S}:\dddot{Fe}:\dot{K}:\dot{H} = 12:3:5:21$ auf und behauptet im Gegensatz zur älteren Auffassung, nach der alles Wasser Kristallwasser war, daß jene Wassermenge, welche bis 100° entweicht, als Kristallwasser, das über 100° weg-

gehende Wasser aber als basisches Wasser angesehen werden müsse, und er schreibt deshalb die Formel

$$3\,\dddot{\overline{Fe}}\dddot{S} + 5\,\dot{K}\dddot{S} + 4\,(\dot{H})\,\dddot{S} + 9\,\dot{\overline{H}}$$ [1].

Zambonini und Marignac betrachten nur jenes Wasser als Konstitutionswasser, das sie zur Bindung der Schwefelsäure benötigen. Bei Zambonini ist das Verhältnis $H_2O : K_2O : Fe_2O_3 : SO_3 = 5{,}95 : 1{,}65 : 1 : 4$, bei Marignac $6{,}170 : 1{,}644 : 1 : 3{,}985$. Dieses Verhältnis wird nun umgewandelt in $H_2O : [H_2O + K_2O] : Fe_2O_3 : SO_3 = 5{,}60$ bzw. $5{,}81 : 2 : 1 : 4$, und, da sich der kaliumersetzende Wasserstoff zum Kalium nahezu wie $1 : 5$ verhält, durch die Multiplikation mit 3 in das Verhältnis 16,8 bzw. $17{,}44 : 6 : 3 : 12$. Die Formel schreiben sie dann $H_2K_{10}Fe_6S_{12}O_{51} + 17$ aq oder $H_2SO_4 + 5\,K_2SO_4 + 3\,Fe_2S_2O_9 + 17$ aq.

Meine Wasserbestimmungen machen es wahrscheinlich, daß außer dem Wasserstoff, der Kalium vertritt, auch noch Wasserstoff als Hydroxyl dem Ferrioxyd angelagert sei. Infolgedessen verkleinert sich der Kristallwassergehalt in den drei von mir analysierten Fällen je nach dem Grade der Verstäubung auf 5 aq bei *A*, 4,55 bei *B* und 3,55 aq bei *C*, statt 5,66 bei Zambonini.

Bei den Fällen *B* und *C* gehen zwischen den Knickpunkten der Entwässerungskurve bei ca. 120 und 130° ungefähr 1,5 Moleküle weg. Dies verlangt zu mindestens eine Verdoppelung der Formel $[(HK)SO_4]_4[Fe(HO)]_2 + x$ aq.

Auch die unter 120° weggehenden Wassermoleküle sind ungleich fest an den Kern gekettet, denn die Kurven *A* und *C* zeigen deutlich einen dritten Knickpunkt bei ungefähr 60°. Das Wasser, welches bei dieser Temperatur entweicht, ist beim Metavoltin genau so wie beim Eisenvitriol die Ursache des Verstäubens. Die Wasserverluste betragen:

5,77 % = 2,43 Mol.	bei	58°	und	8,75 % = 3,68 Mol.	bei 122°	. . *A*.
3,60 % = 1,50 »	»	56°	»	7,69 % = 3,20 »	» 122°	. . *B*.
2,55 % = 1,04 »	»	51°	»	4,69 % = 1,89 »	» 124°	. . *C*.

Das Kristallwasser, das wegen seines hohen Dampfdruckes bei so niederen Temperaturen entweicht, kann auch hier, wie beim Eisenvitriol, über Schwefelsäure im Exsikkator abgespalten werden. Scheerer erhielt einen Metavoltin mit 3 aq, als er den künstlichen Metavoltin über Schwefelsäure im Vakuum trocknete. [Analyse 11.]

Man könnte somit, wenn man auf die verschiedene Festigkeit, mit der die einzelnen Kristallwassermoleküle an den Kern gebunden sind, Rücksicht nehmen würde, drei Hydrationsstufen des Moleküles $[(HK)SO_4]_8[Fe(HO)]_4$ unter-

---

1) Pogg. Ann. (1852) **82**, 73.

scheiden und die Formeln der analysierten Metavoltine folgendermaßen schreiben:

$$C = [(HK)SO_4]_8[Fe(HO)]_4 + 3\,aq + 2\,aq + 2\,aq \quad . \; . \; . \quad III$$
$$B = \quad » \qquad » \qquad + 3\,aq + 2\,aq + 4\,aq \quad . \; . \; . \quad II$$

und die Formel für

$$A \text{ wäre } » \qquad » \qquad + 3\,aq + 2\,aq + 5\,aq. \quad . \; . \; . \quad I$$

Das Existenzgebiet der Hydrationsstufe I mit 3 aq + 2 aq + 5 aq würde dann nach oben durch die Temperatur 60° ungefähr, das der Hydrationsstufe II mit 3 aq + 2 aq durch die Temperatur 120° und das der Hydrationsstufe III mit 3 aq durch die Temperatur 130° begrenzt sein.

Die theoretische Zusammensetzung der einzelnen Hydratstufen würde dann sein:

	Stufe I Unverstäubter Metavoltin		Stufe II Verstäubter Metavoltin		Stufe III	
SO_3	42,41 %		45,10 %		46,50 %	
Fe_2O_3	21,20		22,55		23,25	
K_2O	20,83		22,15		22,84	
Konstitutionswasser	3,18	15,56	3,38	10,20	3,49	7,41
Kristallwasser 120—130°	3,58		3,80		3,92	
» 60—120°	2,84		3,02		—	
» unter 60°	5,96		—		—	
	100,00		100,00		100,00	

Bei dieser Berechnung wurde das Verhältnis des Kalium ersetzenden Wasserstoffs zum Kalium $H:K = 1:5$ angenommen.

Es fragt sich nun, ob man berechtigt ist, ein festes Verhältnis zwischen diesen beiden Bestandteilen anzunehmen. Wenn man für alle Analysen künstlicher Metavoltine dieses Verhältnis berechnet — Kolumne A in nachstehender Tabelle —, so sieht man, daß dieses Verhältnis große Schwankungen zeigt. Wenn man aber das Verhältnis $H:K$ auf $(H:K) = 6$ bezieht, so nähert sich das Verhältnis bei den meisten Analysen dem Werte 1 : 5. Kolumne B.

	Analytiker	A	B		Analytiker	A	B
Analyse 1	Scheerer	1 : 2,14	2 : 4,00	Analyse 5	Anthon	1 : 4,54	1,09 : 4,91
» 4	»	1 : 2,25	1,85 : 4,15	» 6 und 7	Marignac	1 : 4,62	1,07 : 4,93
» 11	»	1 : 2,92	1,54 : 4,46	Generation II	Scharizer	1 : 5,59	0,91 : 5,09
» 12	»	1 : 4,07	1,19 : 4,81	verstäubt. Metav.	»	1 : 5,68	0,89 : 5,11
» 10	»	1 : 4,17	1,16 : 4,84	Generation I	»	1 : 5,92	0,87 : 5,13
Generation III	Scharizer	1 : 4,20	1,14 : 4,86	Metavoltin A	»	1 : 6,88	0,76 : 5,24
Analyse 2	R. Richter	1 : 4,43	1,13 : 4,87	Analyse 9	W. Richter	1 : 7,12	0,74 : 5,26
» 3	Hilgard	1 : 4,54	1,09 : 4,91	» 8	Maus	1 : 22,64	0,25 : 5,57

Es wäre nun auch dem Grunde nachzuspüren, warum bei den meisten künstlichen Metavoltinen nicht aller Wasserstoff der Ferrischwefelsäure $H_2[(SO_4)_2Fe(HO)]$ durch Kalium ersetzt worden ist. Dieser Grund kann in der Zusammensetzung der Mutterlauge liegen.

Wenn aus einer Lösung von Kaliumferrialaun beim Abdunsten sich Metavoltin abscheidet, muß die Mutterlauge stetig reicher an $Fe_2S_4O_{15}$ oder Ferrischwefelsäure werden. Leider sind von den früheren Autoren, die sich mit dem Metavoltin beschäftigten, die Mutterlaugen nie analysiert worden. Ich habe sowohl die Mutterlauge nach Abscheidung der Generation I, als auch nach Abscheidung der Generation III untersucht. Die Ergebnisse enthält nachstehende Tabelle.

	Nach d. Auskristallisieren d. Generation I				Nach d. Auskristallisieren d. Generation II			
	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.	1 cm³ enthielt	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.	1 cm³ enthielt
SO_3	16,11	0,2014	3,63	0,2200 g	19,99	0,2499	3,53	0,2985 g
Fe_2O_3	8,99	0,0558	1	0,1227 »	11,31	0,0707	1	0,1689 »
K_2O	4,27	0,0453	} 1,02	0,0583 »	4,51	0,0477	} 0,75	0,0074 »
Na_2O	0,73	0,0114		0,0100 »	0,33	0,0051		0,0049 »
H_2O	69,90	3,8833	69,59	0,9544 »	68,86	3,5478	50,18	0,9438 »
	sp. Gew. = 1,3655		Summa = 1,3654 g		sp. Gew. = 1,4395		Summa = 1,4835 g	

Das Verhältnis des Metavoltins zum Ferrisulfat und zum Lösungswasser in der Mutterlauge war

nach dem Auskristallisieren der 1. Generation 1 : 0,96 : 121,80,
» » » » 2. » 1 : 1,63 : 111,37.

Der Gehalt an Ferrisulfat hatte demnach im Laufe des Kristallisationsvorganges fast um das Doppelte zugenommen. Im Ferrisulfat selbst war $Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 3{,}25$.

Wenn nun der Grund, daß in der Ferrischwefelsäure des Metavoltins nicht aller Wasserstoff durch Kalium ersetzt ist, wirklich nur darin läge, daß es in der Mutterlauge an Kalium mangelte, an Ferrisulfat dagegen Überfluß war, so müßte in einer Mutterlauge mit Kaliumsulfatüberschuß dann ein vollständiger Ersatz des Wasserstoffes erfolgen.

Dies ist aber nicht der Fall, wie nachstehender Versuch lehrt, bei dem Metavoltin aus einer kaliumsulfatreichen Mutterlauge auskristallisierte.

	Bodenkörper		Mutterlauge	
	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.
SO_3	45,44	0,5680	13,38	0,1685
Fe_2O_3	21,37	0,1336	3,14	0,0196
K_2O	21,62	0,2293	5,43	0,0576
H_2O	11,57	0,6428	78,05	4,3361
	100,00		100,00	

Da der Bodenkörper nur durch Druckfiltration von der Mutterlauge getrennt, nicht aber gewaschen worden war — dies geschah, um jede Abspaltung von Kali durch das Waschwasser hintanzuhalten —, ist im Bodenkörper wegen der noch anhaftenden Mutterlauge das Verhältnis $Fe_2O_3 : SO_3$ größer als beim Metavoltin, nämlich statt 1 : 4 gleich 1 : 4,25. In der Mutterlauge ist $Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 8,60$. Wenn man nun im Bodenkörper die Bestandteile auf Grund des Verhältnisses $Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 4,25$ auf den Metavoltin und die anhaftende Mutterlauge austeilt, so kommen, da die Eisenmengen in beiden im Verhältnis 17 : 1 stehen, auf

	die Mutterlauge	den Metavoltinrest		
	%	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.
SO_3	5,08	43,36	0,5045	12,01
Fe_2O_3	1,19	20,18	0,1261	3,00
K_2O	2,06	19,56	0,2074	4,94

Es ist also auch hier im Metavoltin neben Kalium auch Wasserstoff zugegen, und zwar wieder in einem Verhältnis von 1 : 5, wie in jenen Fällen, wo die Mutterlauge Ferrisulfat im Überschusse enthielt. Die Ursache dieser Erscheinung muß daher eine andere sein.

§ 100. **Die Entstehungsmöglichkeiten des Metavoltins.** Von den in den vorhergehenden Paragraphen erwähnten Forschern wurde der Metavoltin auf recht verschiedene Weise erhalten.

a) R. Richter und Hilgard ließen eine wässerige Lösung von Kaliumeisenalaun einfach abdunsten. Aus der Lösung scheidet sich nämlich bei normaler Zimmertemperatur nie mehr das ursprüngliche Salz, sondern immer nur Metavoltin aus nach der Gleichung:

$$2[K_2Fe_2S_4O_{16}] = K_4Fe_2S_4O_{17} + Fe_2S_4O_{15}.$$

Der im Wasser schwer lösliche Metavoltin kristallisiert aus, während der Rhomboklas in Lösung bleibt.

Diesen Löslichkeitsunterschied zwischen Metavoltin und Rhomboklas kann man noch vergrößern, wenn man eine wässerige Lösung des Kaliumeisenalauns mit Alkohol versetzt. Dadurch wird der Metavoltin direkt gefällt. Diese Methode wendete in verschiedener Weise Th. Scheerer bei der Erzeugung seiner Präparate an. Er zerrieb z. B. Kaliumeisenalaun in fester Form mit Alkohol und erhielt Metavoltin, weil sich der abgespaltene Rhomboklas im Alkohol löste.

Auf ganz gleiche Weise kann man aus gemischten Lösungen von Ferrisulfat und Kaliumsulfat Metavoltin fällen, wenn man darauf Rücksicht nimmt, daß, wenn Kaliumsulfat im Überschuß vorhanden ist, eine zu große Menge Alkohol das Kaliumsufat mitfällen kann.

Ich machte nun auch einen derartigen Versuch mit einer Lösung von der Zusammensetzung *A* — siehe untenstehende Tabelle —, in der die Verbindungen $K_2Fe_2S_4O_{16}$ und $HKSO_4$ im molekularen Verhältnis 16,61 : 1 gelöst waren. Die Lösung enthielt also überschüssiges Kaliumsulfat. 50 cm³ dieser Lösung wurden nun mit 50 cm³ absolutem Alkohol versetzt. Es fiel ein schleimiger, orangeroter Niederschlag heraus, der sich, wenn er mit der Mutterlauge in Berührung blieb, in einigen Stunden in ein gelbes körniges Pulver umwandelte. Das Pulver bestand aus mikroskopischen Sphärokristallen, deren nadelförmige Elemente in der Längsrichtung bald positiv, bald negativ waren. Die chemische Zusammensetzung entsprach — vergleiche Analyse *B* — ganz der des Metavoltins. Das Verhältnis $K_2O : Fe_2O_3 : SO_3 = 1{,}64 : 1 : 3{,}96$ und $[H_2O + K_2O] : Fe_2O_3 = 7{,}43 : 1$, so daß dieses Produkt dem Zamboninischen Metavoltin ziemlich nahe kommt.

Wenn der Niederschlag vom Filtrat getrennt wurde und auf Filterpapierunterlage an der Luft eintrocknete, verlor er ebenfalls die ursprüngliche Farbe und wurde im Verlaufe von einigen Tagen gelb.

Es bestanden nun zwei Möglichkeiten. 1. Entweder stellte die orangerote Masse das Gel des Metavoltins dar und wandelte sich allmählich in das gelbe Kristalloid um, oder 2. sie war chemisch vom Metavoltin verschieden und ging durch Anlagerung von Bestandteilen der Mutterlauge langsam in Metavoltin über.

	Ursprüngliche Lösung *A*			Bodenkörper *B*			Mutterlaugen *C*					
	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.
SO_3	2,14	0,0267	4,53	43,15	0,5394	3,96	0,77	0,0096	5,05	0,78	0,0097	5,10
Fe_2O_3	0,95	0,0059	1	21,80	0,1362	1	0,31	0,0019	1	0,30	0,0019	1
K_2O	0,64	0,0073	1,24	21,07	0,2234	1,64	0,20	0,0021	1,10	0,20	0,0021	1,10
H_2O	96,22	—	—	13,98	0,7767	5,70	98,72 [1]	—	—	90,72 [1]	—	—
	100,00			100,00								

Diese Frage war deshalb schwer zu entscheiden, weil der Niederschlag wegen seiner schleimigen Beschaffenheit schwer von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien war und bei längerem Waschen zu befürchten stand, daß seine chemische Zusammensetzung verändert werde.

Ich versuchte daher auf einem anderen Wege diese Fragen zu beantworten. Die Filtrate zweier Versuche hatten, wie die Zahlen in obiger Tabelle unter *C* zeigen, die gleiche Zusammensetzung, ein Beweis, daß unter gleichen Versuchsbedingungen die Reaktion immer denselben Verlauf nimmt. Die Zusammensetzung dieser Filtrate läßt sich aber nur dann befrie-

[1] Alkohol-Wassergemisch.

digend deuten, wenn man annimmt, daß 0,4 des molekularen Eisengehaltes des Filtrates als $Fe_2S_4O_{15}$ vorhanden sind, welche Verbindung ja bei der Zerlegung von $K_2Fe_2S_4O_{16}$ in Metavoltin in Lösung bleiben muß. Darnach wäre die Aufteilung der Bestandteile auf die einzelnen Komponenten des Filtrates folgende:

	Ursprüngl. Mol.-Verh.	$Fe_2S_4O_{15}$	$K_2Fe_2S_4O_{16}$	$HKSO_4$-Rest
SO_3	5,05	1,60	2,40	1,05
Fe_2O	1	0,40	0,60	—
K_2O	1,10	—	0,60	0,50

Bei der Zerlegung von $K_2Fe_2S_4O_{16}$ wird aber nie $K_2Fe_2S_4O_{17}$, das normale Salz, sondern immer $K_{10}Fe_6S_{12}O_{50}$ gebildet entsprechend der Gleichung

$$6[K_2Fe_2S_4O_{16}] = K_{10}Fe_6S_{12}O_{50} + [K_2Fe_2S_4O_{16} + 2(Fe_2S_4O_{15})].$$

Der erste Summand des rechten Teiles der Gleichung ist der unlösliche Metavoltin, der andere Summand dagegen bleibt in Lösung. Somit wäre obige Austeilung der Bestandteile folgendermaßen zu verbessern:

	In Lösung blieben				Bodenkörper	Summa Σ_1
	unzerlegt		durch Zersetzung von 1,2 $K_2Fe_2S_4O_{16}$ gebildet			
	$HKSO_4$	$K_2Fe_2S_4O_{16}$	$K_2Fe_2S_4O_{16}$	$Fe_2S_4O_{15}$	$K_{10}Fe_6S_{12}O_{50}$	
SO_3	1,05	1,60	0,80	1,60	2,40	7,45
Fe_2O_3	—	0,40	0,20	0,40	0,60	1,60
K_2O	0,50	0,40	0,20	—	1,00	2,10

Die so errechnete theoretische Summe Σ_1 entspricht aber nicht der Ausgangslösung, denn ihr $K_2O:Fe_2O_3:SO_3 = 1,31:1:4,66$. Sie enthält zu viel Kali- und Schwefelsäure. Dieses Plus kann nur dadurch zustande gekommen sein, daß die Zusammensetzung des Bodenkörpers falsch angenommen wurde.

Unter Zugrundelegung von 1,60 Molekülen Fe_2O_3 würde die wirkliche Zusammensetzung von Lösung und Bodenkörper durch untenstehende Zahlen wiedergegeben werden:

	Ursprüngliche Lösung			$\Sigma_1 - \Sigma_2$	Wirkliche Zusammensetzung des Bodenkörpers	
	$HKSO_4$	$K_2Fe_2S_4O_{12}$	Σ_2			
SO_3	0,748	6,40	7,144	+ 0,312	2,400—0,312 = 2,088	3,480
Fe_2O_3	—	1,60	1,60	—	0,600	1
K_2O	0,384	1,60	1,984	+ 0,116	1,000—0,116 = 0,884	1,473

Der lichtorangerote schleimige Niederschlag hat also nicht die Zusammensetzung des Metavoltins. Er ist an (KSO_4) ärmer als dieser, und seine Formel könnte geschrieben werden $[KSO_4]_6[Fe(HO)]_4[SO_4] + x$ aq. Durch Anlagerung von H_2SO_4 würde dann ein Metavoltin von der Zu-

sammensetzung $H_2K_6[Fe(HO)]_4[SO_4]_8 + x$ aq entstehen, durch Anlagerung von $HKSO_4$ ein solcher von der Formel $HK_7[Fe(HO)]_4[SO_4]_8 + x$ aq. Würde eine Anlagerung von K_2SO_4 und H_2SO_4 im Verhältnis 2 : 1 erfolgen, entstünde ein Metavoltin mit dem Verhältnis $H : K = 1 : 5$.

Die Zusammensetzung der lufttrockenen schleimigen Niederschläge, die so rasch als möglich von der Mutterlauge getrennt wurden, weichen von der hier errechneten, wie untenstehende Zusammensetzung zeigt, wenig ab.

	Verhältnis der Lösung zum Alkohol = 1 : 1						= 1 : 2		
	a			b			c		
	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.
SO_3	42,43	0,5304	3,75	41,27	0,5160	3,57	41,60	0,5200	3,53
Fe_2O_3	22,66	0,1416	1	23,10	0,1443	1	23,57	0,1473	1
K_2O	21,04	0,2232	1,57	20,63	0,2186	1,52	19,60	0,2078	1,41
H_2O	13,86	0,7700	5,44	15,00	0,8330	5,77	15,23	0,8483	5,76

Eine bessere Übereinstimmung ist kaum zu erwarten, weil ja der Niederschlag wegen seiner Beschaffenheit viel Mutterlauge einschließen kann, von der er nur durch reichliches Waschen befreit werden könnte. Nun ist es aber nicht ausgeschlossen, daß durch Waschen nicht allein die anhaftende Mutterlauge entfernt, sondern auch der Niederschlag chemisch verändert wird.

Um bezüglich der letzteren Möglichkeit wenigstens einige Klarheit zu bekommen, habe ich wieder 50 cm³ der ursprünglichen Lösung mit 100 cm³ Alkohol versetzt, den Niederschlag mittels Saugfilter von der Mutterlauge, so gut es ging, befreit und den abgesaugten Niederschlag neuerlich über Nacht in 100 cm³ eines Wasser-Alkoholgemisches von gleicher Zusammensetzung — nämlich 1 Wasser auf 2 Alkohol — gegeben. Der Niederschlag, der in Berührung mit der ursprünglichen Mutterlauge sicherlich vollkommen gelb geworden wäre, hatte jetzt diese Farbe nur zum Teil angenommen. Die Lösung wurde dann abgegossen und der Bodenkörper noch ein zweites Mal mit 100 cm³ des obigen Wasser-Alkoholgemisches behandelt. Auch jetzt war der Bodenkörper noch zum Teil orangerot geblieben. Als er später am Filter trocknete, wurde er durch und durch goldgelb.

Auf Grund der Analysen der beiden Waschwasser und des Niederschlages ergaben sich folgende Molekularverhältnisse:

1. Waschwasser: $K_2O : Fe_2O_3 : SO_3 = 1,93 : 1 : 6,07$
2. » » » » $= 4,83 : 1 : 9,09$

Bodenkörper: » » » $= 1,29 : 1 : 3,20$.

Wenn man nun annimmt, daß das Eisenoxyd und ein entsprechender Teil von Kali und Schwefelsäure bei Waschwasser 1 der anhaftenden Mutterlauge, bei Waschwasser 2 dem anhaftenden Waschwasser 1 angehört, und wenn man diese Mengen nun in Abzug bringt, so ist im Rest das Verhältnis $K_2O : SO_3$

im 1. Waschwasser 0,83 : 0,97 und im 2. Waschwasser 2,90 : 3,06, also in beiden Fällen nahezu 1:1 in voller Übereinstimmung mit dem früher Gesagten.

Ebenso verhält sich das Kali, das zum Bodenkörper dazuaddiert werden muß, damit in ihm das Verhältnis $K_2O : Fe_2O_3 : SO_3 = 2 : 1 : 4$ werde, zu der für den gleichen Zweck notwendigen Schwefelsäure wie 0,71 : 0,80, also wieder nahezu wie 1 : 1.

Das Wasser-Alkoholgemisch spaltet somit vom orangeroten Niederschlag $(HK)_2SO_4$, um eine allgemeine Schreibweise zu gebrauchen, ab. Würde diese Behandlung lange genug fortgesetzt, so würde der Niederschlag $[K_6SO_4]_6[Fe(HO)]_4(SO_4)$ über $[KSO_4]_1[Fe(HO)]_4[SO_4]_2$ und $[KSO_4]_2[Fe(HO)]_4[SO_4]_3$ zu $[Fe(HO)]_4[SO_4]$ werden, d. h. eine Amarantit ähnliche Zusammensetzung annehmen.

Es liegt nun der Gedanke nahe, daß auch schon die Zusammensetzung des schleimigen orangeroten Niederschlages eine Folge dieser Einwirkung des Wasser-Alkoholgemisches sei und daß primär doch gelartiger Metavoltin ausgeschieden wird.

Dieser Einwirkung unterliegt das Kolloid nicht mehr, wenn es kristallin geworden ist, wie die oben angeführte Analyse (Seite 438) beweist, die genau die Zusammensetzung des Metavoltins wiedergibt.

Weitere Methoden zur Herstellung des Metavoltins sind:

b) Neutralisieren einer Lösung von Kaliumferrialaun mit Kalilauge, bis der Niederschlag von Eisen beständig zu werden anfängt. Aus der Lösung kristallisiert, wenn sie halbwegs konzentriert ist, Metavoltin aus (Maus).

c) Mischen von Lösungen von Ferrisulfat und Kaliumsulfat (W. Richter) oder von Eisenoxyd, Schwefelsäure und schwefelsaurem Kali (Anthon). Im allgemeinen kristallisiert aus jeder Kaliumsulfat und Ferrisulfat haltenden Lösung Metavoltin aus, wenn der Gehalt an ungebundener Schwefelsäure nicht zu groß ist.

d) Entsteht nach meinen Beobachtungen auch Metavoltin, wenn man Lösungen von Kaliumhydrosulfat auf Eisenhydroxyd einwirken läßt.

§ 101. **Die Zersetzung des Metavoltins durch Wasser.** Der Metavoltin ist im reinen Wasser schwer löslich. Daher kann man die Kristallisationsprodukte durch rasches Waschen mit Wasser leicht von der anhaftenden Mutterlauge befreien, was um so wichtiger ist, als andere Flüssigkeiten, wie Aceton und Alkohol, da sie Fällungen verursachen, nicht verwendbar sind.

Wenn man aber Wasser längere Zeit auf Metavoltin einwirken läßt, so löst er sich langsam. Die rotbraune Lösung ist aber instabil. Sie spaltet sich je nach der Konzentration in kürzerer oder längerer Zeit hydrolytisch unter Abscheidung eines gelblichweißen Niederschlages, der sich in Salzsäure langsam löst. In der Lösung ist immer, wie nachstehende Tabelle zeigt, von einer gewissen Verdünnungsgrenze an mehr Kali und

	1 g Substanz in	I 2,0846 g H_2O		II 4,9661 g H_2O		III 8,4481 g H_2O		IV 10,8343 g H_2O		V 26,0759 g H_2O		VI 49,4169 g H_2O	
		%	Molekular-Quotient	%	Molekular-Quotient	%	Molekular-Quotient	%	Molekular-Quotient	%	Molekular-Quotient	%	Molekular-Quotient
Lösung und Waschwasser	SO_3	36,22	0,453	28,41	0,355	42,29	0,529	38,66	0,483	38,08	0,476	34,35	0,430
	Fe_2O_3	18,24	0,114	13,53	0,085	18,41	0,115	15,82	0,099	15,18	0,095	9,75	0,061
	K_2O	16,03	0,170	13,19	0,140	19,96	0,212	19,17	0,203	18,70	0,199	18,59	0,197
	Na_2O	0,70	0,012	0,43	0,007	0,94	0,015	0,29	0,005	0,39	0,006	0,39	0,006
	$R_2O : Fe_2O_3 : SO_3$	1,59 : 1 : 3,98		1,73 : 1 : 4,18		1,98 : 1 : 4,57		2,10 : 1 : 4,89		2,18 : 1 : 5,01		3,33 : 1 : 7,05	
Bodenkörper	SO_3	8,70	0,109	16,13	0,202	3,89	0,049	4,28	0,054	7,07	0,088	10,62	0,133
	Fe_2O_3	4,39	0,027	9,18	0,057	4,52	0,028	5,89	0,037	7,91	0,050	12,91	0,081
	K_2O	3,97	0,042	7,73	0,082	0,96	0,010	0,96	0,010	1,54	0,016	2,41	0,026
	Na_2O	0,14	0,002	0,34	0,006	0,12	0,002	0,06	0,001	0,06	0,001	0,14	0,002
	$R_2O : Fe_2O_3 : SO_3$	1,63 : 1 : 4,04		1,54 : 1 : 3,54		0,43 : 1 : 1,75		0,30 : 1 : 1,46		0,34 : 1 : 1,76		0,35 : 1 : 1,64	

Schwefelsäure vorhanden, als dem Metavoltin entspricht, was andeutet, daß der Metavoltin auch durch Wasser unter Abspaltung von Kaliumsulfat zersetzt wird. Der Grad der Zersetzung ist eine Funktion der Verdünnung und der Zeit.

Die wässerige Lösung des Metavoltin ist rotbraun, ein Zeichen, daß das erste Stadium der hydrolytischen Spaltung die Bildung der Verbindung $[(HO)Fe]_2[SO_4]_2$ ist. Diese Verbindung ist aber sehr unbeständig und zerfällt weiter, je nach der Konzentration schneller oder langsamer, in ein unlösliches basisches Ferrisulfat und Schwefelsäure.

Wenn also die Hydrolyse in der ersten Stufe nach der Gleichung

$$[KSO_4]_8[Fe(HO)]_4 = 2[(HO)Fe]_2[SO_4]_2 + 4[K_2SO_4]$$

vor sich geht, so muß sich infolge der weiteren hydrolytischen Zerlegung von $[(HO)Fe]_2[SO_4]_2$ in $[Fe(HO)]_2SO_4$ und SO_3 das Verhältnis $K_2O : SO_3$ in dem Reste, nach Abzug des unzersetzten Metavoltins, dessen Menge mit Hilfe des Molekularquotienten von Fe_2O_3 in der Lösung leicht berechnet werden kann, zugunsten der Schwefelsäure verschieben.

Einen genaueren Einblick in den Gang der Hydrolyse einer Metavoltinlösung konnten diese Versuche nicht gewähren, da die Versuchsdauer selten 24 Stunden überschritt und daher nie der Gleichgewichtszustand erreicht worden war. Zweck dieser Versuche war festzustellen, daß selbst bei großer Konzentration eine Zerlegung der wässerigen Metavoltinlösung stattfindet, daß somit der Metavoltin aus reinen Lösungen nicht auskristallisieren kann. Immer müssen Lösungsgenossen zugegen sein.

Wenn der Metavoltin aus einer durch hydrolytische Zerlegung einer wässerigen Metavoltinlösung entstandenen Mutterlauge auskristallisiert, ist Kaliumsulfat im Überschuß vorhanden.

Kristallisiert der Metavoltin aus einer Lösung des Kaliumeisenalauns aus, dann ist die Mutterlauge reich an Rhomboklas.

Während aber die Menge des in der Mutterlauge vorhandenen überschüssigen Kaliumsulfats für die Metavoltinbildung ohne Einfluß ist, darf die Menge des überschüssigen Ferrisulfats eine bestimmte Grenze nicht überschreiten.

In ganz gleicher Weise wirkt auch ein Schwefelsäureüberschuß, weil er die Bildung der labilen Verbindung $[(HO)Fe]_2[SO_4]_2$ verhindert.

§ 102. **Ergebnisse.** 1. Der hexagonale, optisch negative Metavoltin kann als ein Salz der Ferrischwefelsäure $H_4[(SO_4)_4(FeHO)_2]$ aufgefaßt werden, in der aber nicht aller Wasserstoff durch Kalium ersetzt ist.

2. Der Kristallwassergehalt des Metavoltin ist im Maximum 5 Moleküle. Doch scheinen auf Grund der Entwässerungskurven, die bei ungefähr 60°, 120° und 130° Knickpunkte aufweisen, 3 Hydrate möglich zu sein. Da

zwischen 120 und 130° Cels. $1\frac{1}{2}$ Moleküle H_2O entweichen, muß die Formel des Metavoltins, die $[(HK)SO_4]_4[Fe(HO)]_2 + 5$ aq lauten würde, verdoppelt werden, und die Formeln der 3 Hydratstufen müßten dann geschrieben werden:

1. $[(HK)SO_4]_8[Fe(HO)]_4 + 3$ aq $+ 2$ aq $+ 5$ aq,
2. » » $+ 3$ aq $+ 2$ aq,
3. » » $+ 3$ aq.

3. Die bis 60° ungefähr weggehenden Wassermengen entweichen zum Teil auch schon beim Liegen an der Luft. Der Metavoltin verstäubt somit.

4. Der Metavoltin kristallisiert leicht aus Lösungen, die Kaliumsulfat oder Ferrisulfat enthalten, aber nur dann, wenn einer dieser Bestandteile im Überschuß vorhanden ist. Es darf aber die Menge des überschüssigen Ferrisulfats eine gewisse Grenze nicht übersteigen. Die Menge des überschüssigen Kaliumsulfats ist für die Metavoltinbildung ohne Einfluß.

5. In reiner wässeriger Lösung wird der Metavoltin hydrolytisch gespalten. Es entstehen vorerst K_2SO_4 und $[(HO)Fe]_2[SO_4]_2$, welch letztere Verbindung aber wieder in SO_3 und $(HO)_4Fe_2SO_4$ zerlegt wird.

Min.-petr. Institut der Universität Graz zu Weihnachten 1922.

XXIII. Über Tarapacait.

Von

W. Brendler in Hamburg.

Unter einer Reihe von Mineralstufen, die ich von Tarapacá in Chile erhielt, befand sich ein Stück von »Caliche« (Rohsalpeter), welches in feinkristalliner, bräunlichgrauer Grundmasse zahlreiche rundliche Einlagerungen von 6—10 mm Durchmesser zeigte, die leuchtend kanariengelb gefärbt waren.

Einige dieser gelben Abscheidungen wiesen zentrale Hohlräume auf, in denen man freiausgebildete Kriställchen des gelben Minerals unter der Lupe deutlich wahrnehmen konnte. Eine chemische Vorprüfung des letzteren ergab die Anwesenheit von Chrom und Kalium.

Da nach der mir zugänglichen Literatur eine eingehendere Beschreibung des natürlichen Vorkommens von Kaliumchromat im chilenischen Rohsalpeter, das von Raimondi (Minéraux du Pérou, 1878, p. 274) »Tarapacait« benannt wurde, bislang noch nicht vorliegt, die Existenz dieses Minerals von einigen Autoren vielmehr angezweifelt bzw. als noch der Bestätigung bedürfend hingestellt wird, erschien mir eine nähere Untersuchung des vorliegenden ungewöhnlich guten Materials wünschenswert.

Durch vorsichtiges Herauspräparieren des mittleren Teils der gelben Kristallkonkretionen gelang es, außer einigen für die kristallographische Messung geeigneten Kriställchen mit guten Endflächen genügend reines Material für die chemische Untersuchung zu gewinnen.

Neben äußerst geringen Mengen von beigemengtem Natronsalpeter (unter 0,3%) enthielt die zur Analyse verwendete Substanz als Verunreinigung des Kaliumchromats nur noch Spuren von Natrium, Chlor und Schwefelsäure (letztere vielleicht in Form von SO_4K_2), so daß die Fällung des Chroms als Mercurochromat angängig war.

0,4700 g der bei 103° C getrockneten Substanz lieferten nach dem Fällen mit Mercuronitrat, Auswaschen und Glühen bis zur Gewichtskonstanz 0,1832 g Chromoxyd, was einem Gehalt des Analysenmaterials an 99,60% Kaliumchromat (CrO_4K_2) entspricht. Eine mit etwa der gleichen Substanz-

menge ausgeführte Parallelbestimmung ergab einen Kaliumchromatgehalt von 99,54%.

Die bräunlichgrau gefärbte »Caliche« der betreffenden Stufe zeigte ein ziemlich gleichmäßig feinkristallines Gefüge und bestand vorwiegend aus Natronsalpeter (63,7% NO_3Na), wohingegen die beiden anderen Hauptbestandteile, Steinsalz und Reste von Gebirgsschutt, wesentlich zurücktreten (31,50% $NaCl$ bzw. 4,1% in Wasser Unlösliches).

Als Fundort der Stufe wurde mir die Oficina alemania genannt.

Während die kristallographischen Verhältnisse des künstlich dargestellten Kaliumchromats von verschiedenen Forschern eingehend studiert worden sind (vgl. Mitscherlich: Poggendorffs Ann. d. Phys. 1830, **18**, 169; Grailich und V. v. Lang: Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1857, **27**, 22; Baumhauer: Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1883, **35**, 639, Ausz. Zeitschr. f. Kristall. **10**, 405; Corio: Atti. Soc. d. Sc. Nat. Modena 1898, **16**, 73, Ausz. Zeitschr. f. Kristall. **32**, 524), liegen m. W. von natürlichem Tarapacait noch keine Messungen vor.

Die aus den kleinen Drusenhohlräumen isolierten rhombischen Kriställchen waren 1—2 mm lang und $\frac{1}{2}$—1 mm dick; sie zeigten ausnahmslos dicktafelige Ausbildung nach $c\{001\}$.

Die untersuchten Tarapacaitkriställchen erwiesen sich als flächenärmer als die bisher beschriebenen künstlichen Kaliumchromatkristalle. Mitscherlich (l. c.) führt für letztere die Formen $b\{010\}$; $q'\{021\}$; $o\{111\}$; $p\{110\}$; $q\{011\}$; $c\{001\}$; $a\{100\}$; $p'\{130\}$ und $m\{102\}$ an;

$$a:b:c = 0{,}5694:1:0{,}7298.$$

An meinen nach $c\{001\}$ dicktafeligen Kriställchen sind nächst dieser Form besonders die Flächen von $q'\{021\}$ und $o\{111\}$ gut ausgebildet, während $b\{010\}$ und $p\{110\}$ nur als ganz schmale Flächen auftreten. An dem größten der vier gemessenen Kristalle waren außerdem noch 2 Flächen von $q\{011\}$ als äußerst schmale Kantenabstumpfung zwischen $c\{001\}$ und $q'\{021\}$ zu beobachten.

In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse meiner Messungen zusammengestellt.

$p:p = (110):(1\bar{1}0)$	$= 59°\,19\frac{1}{2}'$	(Mittelwert aus	4 Messungen)
$q:c = (011):(001)$	$= 36\;\;17$	» »	2 »
$q':c = (021):(001)$	$= 55\;\;34\frac{1}{2}$	» »	7 »
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	$= 48\;\;23$	» »	8 »
$o:o = (111):(11\bar{1})$	$= 68\;\;17$	» »	6 »
$o:o = (111):(\bar{1}11)$	$= 91\;\;58\frac{2}{3}$	» »	2 »

Nach $c\{001\}$ und $b\{010\}$ war deutliche Spaltbarkeit zu beobachten.

Ein fünftes Kriställchen, das äußerlich einem hexagonalen Täfelchen mit schmalen, von einer hexagonalen Bipyramide gebildeten Randflächen

glich, erwies sich als eine den bekannten Aragonitdrillingen analoge Drillingsbildung, wie sie in anderer Flächenausbildung von Mitscherlich (l. c.), Tutton (Trans. Chem. Soc. Lond. 1894, 628; Zeitschr. f. Kristall. 1895, 24, 5) und Friedländer (Zeitschr. f. Kristall. 1877, 1, 621) an dem mit dem Kaliumchromat vollkommen isomorphen Kaliumsulfat beobachtet wurde. Daß tatsächlich ein pseudohexagonaler Tarapacaitdrilling vorlag, ergab auch die Untersuchung im polarisierten Licht: das nach $c\{001\}$ tafelige Kriställchen war aus sechs Sektoren zusammengesetzt, von denen je zwei diametral gegenüberliegende die gleiche Orientierung zeigten; leider zerbrach der betreffende Kristall beim Aufkitten zur goniometrischen Messung.

In nachstehender Tabelle sind die von verschiedenen Beobachtern an künstlichen Kaliumchromatkristallen bestimmten Winkelwerte den von mir am Tarapacait beobachteten gegenübergestellt.

	Künstliches Kaliumchromat					Tarapacait
	Berechnet:	Beobachtet:				
		Mitscherlich:	Brooke:	Grailich:	Corio:	Brendler:
$p:p=(110):(1\bar{1}0)=$	—	*59°19′	59°26′	—	59°19⅓′	59°19½′
$p':b=(130):(010)=$	30°21′	—	—	—	—	—
$q:c=(011):(001)=$	36 7	—	36 17	—	36 26	36 17
$q':c=(021):(001)=$	—	*55 35	—	—	—	55 34½
$o:o=(111):(1\bar{1}0)=$	48 22	—	—	—	—	48 23
$o:o=(111):(11\bar{1})=$	68 18	—	—	—	—	68 17
$o:o=(111):(\bar{1}11)=$	91 59	—	92 16	—	—	91 58⅔
$m:m=(102):(\bar{1}02)=$	65 18	—	—	65°25′	—	—
$m:o=(102):(111)=$	30 35	—	—	30 30	—	—
$m:q=(102):(011)=$	47 10	—	—	47 0	—	—

Das Vorkommen von natürlichem Kaliumchromat, »Tarapacait«, in der chilenischen »Caliche« darf demnach als gesichert gelten.

XXIV. Pegmatite und Pegmatitmineralien in Südwestafrika.

Von

E. Reuning in Gießen.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Pegmatite mit ihren verschiedenartigen Mineralassoziationen sind für die Bergwirtschaft Südwestafrikas von sehr großer Bedeutung. Mit Ausnahme der Diamantlagerstätten und einer kleinen Anzahl anderer Mineral- und Erzvorkommen sind alle übrigen Mineral- und Erzlagerstätten genetisch an Pegmatite und Aplite oder Granitkontakte geknüpft.

Die Aplite und ihre nachfolgenden hydrothermalen Vererzungen, die hauptsächlich im Tsumeb-Otavigebiet auftreten, hat H. Schneiderhöhn [1]) ausführlich beschrieben, so daß ich auf die Literatur verweisen kann.

Im nachstehenden soll eine orientierende Beschreibung der in Verbindung mit den großen Granitintrusionen des Hererolandes und der angrenzenden Küstengebiete stehenden Pegmatite und der Pegmatitmineralien gegeben werden, wobei auch die Granitkontakte, soweit sie mit pneumatolytischer Stoffzufuhr und pegmatitischen Injektionen verbunden sind, Berücksichtigung finden. Einige der nachstehend aufgeführten Pegmatite, die durch den Bergbau gut erschlossen worden sind, werden in besonderen Abhandlungen eine eingehende Bearbeitung erfahren.

Die weite Verbreitung der Pegmatite steht in innigem Zusammenhang mit den ausgedehnten Intrusionen von Graniten in die gefalteten Schichtglieder der sog. »südafrikanischen Primärformation«. Diese baut sich auf aus nordost-südwest streichenden und meist steil einfallenden kristallinen Schiefern, Kalken und Quarziten mit Amphiboliten und den von

---

1) H. Schneiderhöhn, Beiträge zur Kenntnis der Erzlagerstätten und der geologischen Verhältnisse des Otaviberglandes in D.-SW-A. Abh. d. Senckenberg. naturf. Ges., Bd. XXXVII, Heft 3, 1921. — Die Erzlagerstätten des Otaviberglandes, Deutsch-Südwestafrika. Metall und Erz, Jahrg. 1920, Heft 13, 16, 19 und 24 und 1921, Heft 10 und 11.

der Auffaltung bereits betroffenen vergneisten älteren Graniten. Alle schichtigen Gesteine haben eine intensive Faltung erfahren. Große Faltenwürfe sind jedoch nicht oder nur selten zu beobachten, dagegen findet man stets Wiederholungen von kleinen Falten, Fältelungen, Flexuren, Schuppungen und Verwerfungen, die geringes Ausmaß haben.

In der Küstenregion ist die Metamorphose von höherer Intensität (Meso- bis Katagesteine im Sinne Grubenmanns), nach dem bis zu 2000 m und darüber aufsteigenden Inland nimmt der Intensitätsgrad allmählich ab, so daß der östliche Teil des auf der beigegebenen Karte zur Darstellung gelangten Gebietes mehr Gesteine der Mesozone mit gelegentlichen Übergängen zur Epizone aufweist.

Die Intrusionen der Granite in die Schichtglieder der Primärformation durchsetzen das ganze Gebiet fast gleichartig. In dem Küstenstrich sind ausgedehnte Injektionsverbände vorhanden. In 80—250 km Entfernung von der Küste sind dagegen die Intrusionen vorwiegend stockartig, wobei jedoch kleine Granitdurchbrüche mit größeren Massiven häufig noch Verbindung haben, die in der Tiefe auch da vorhanden sein wird, wo kleinste Granitausstülpungen als Fensterchen die alten Schichten durchstoßen.

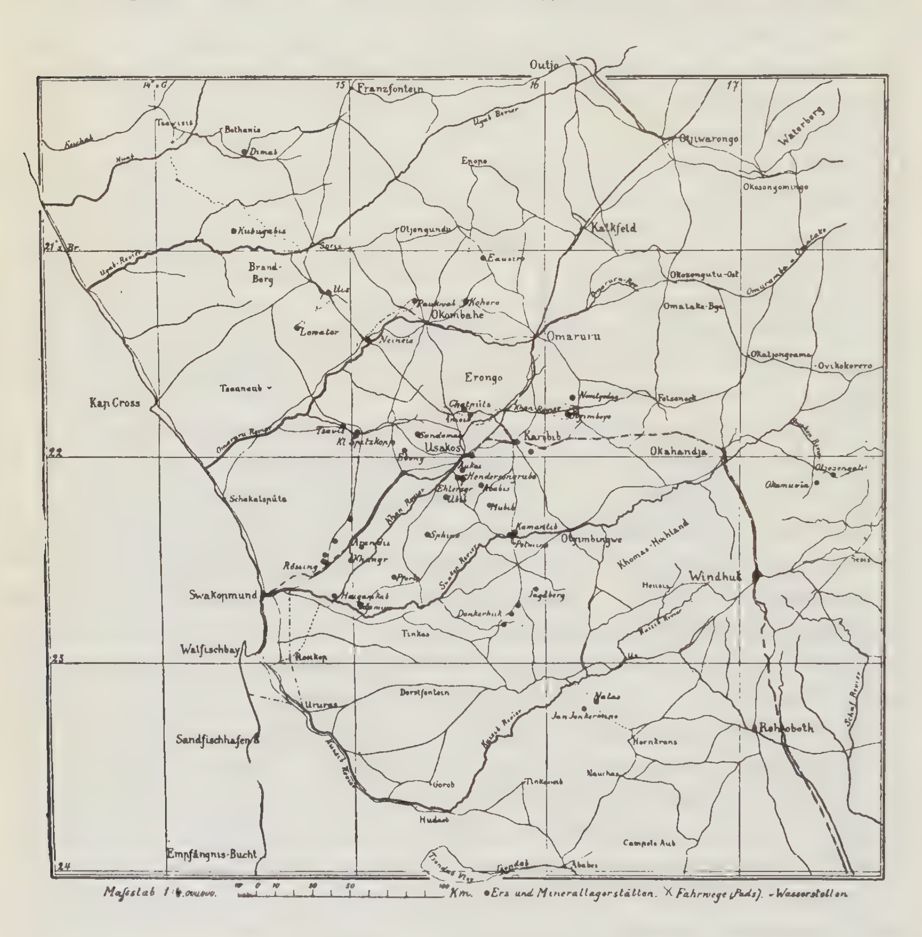
Die kristallinen Schiefer, Quarzite, Kalke usw. haben bei den Granitintrusionen im allgemeinen ihre Streichrichtung und auch ihr Einfallen beibehalten. Am deutlichsten kommt dies Verhalten zum Ausdruck in den das ganze Gebiet durchsetzenden, langgestreckten, den Schiefern und Quarziten konkordanten Kalkzügen. Nur untergeordnet sind kleine Richtungsänderungen eingetreten. Ganz generell ist der Granit mit Vorliebe im Streichen der Schichten ausgedehnt. Die Grenzen des diskordant zum gesamten Schichtverband intrudierten Granits gegen die verhältnismäßig weicheren kristallinen Schiefer verlaufen gern parallel dem Streichen, dagegen werden die härteren Schichten, insbesondere die spröden Quarzite und Kalke bzw. Calcitmarmore, gewöhnlich quer zu ihrem Streichen abgeschnitten, so daß Stirnwände, die dann meist gegen den Granit vorspringen, ihre Begrenzung bilden. Der Granit hat bei dem Platzaustausch seitliche Verschiebungen nicht oder nur in geringem Ausmaß vorgenommen und, ohne größere Umwälzungen zu bewirken, in akkordantem Verband zu den alten Schichten seinen Platz eingenommen.

Rein thermische Kontakte normaler Ausbildung sind überall vorhanden und zeigen sich in mehr oder minder breiten Zonen von Hornfelsen und Knotenschiefern und einer höheren Kristallinität der Kalke, die zu Kalksilikathornfelsen und grobkörnigen bis feinkörnigen Calcitmarmoren umgewandelt worden sind. Vielerorts beobachtet man solche Umbildungen in weiterer Entfernung vom Granit; man muß daraus und aus dem oft damit verbundenen Auftreten von Pegmatit- und Quarzgängen schließen,

daß der Granit in verhältnismäßig geringer Tiefe ansteht. So ist es z. B. in einzelnen Zinnerzdistrikten.

Dem geologischen Alter nach kann man mehrere Intrusionsphasen unterscheiden:

Die ältesten Granite haben die großen Faltungen mitgemacht. Die feinkörnigen sind mehr oder weniger schiefrig, flaserig texturiert, die grob-



körnigen haben Augengneistextur angenommen. Die diesen Graniten zugehörigen Pegmatitgänge und sauren Nachschübe sind weniger metamorph, dagegen mehr kataklastisch verändert worden (Natas).

Die Hauptgranitintrusionen fallen in die Zeit unmittelbar nach der großen Auffaltung. Sie durchwirkten fast gleichartig das ganze westliche Hereroland und in etwas geringerem Maße das anschließende intensivere Regionalmetamorphose zeigende Küstengebiet. Von diesem Haupt-

granit (Gürichs Salemgranit[1])) leiten sich ungemein viele und vielartige Pegmatite und deren saure Nachkommen ab, die hier eine besondere Behandlung erfahren sollen.

Ein jüngerer Granit ist noch an verschiedenen Orten innerhalb des in Frage stehenden Intrusionsgebietes beobachtet worden. Seine Beziehungen zu dem Hauptgranit, den von ihm durchzetzten, gefalteten Schiefern usw. und zu den beide diskordant überlagernden Konglomeraten, Sandsteinen, Melaphyren im und am Erongogebirge sind von H. Cloos[2]) eingehend dargestellt worden. Im südlichen Kaokofeld, bei Kap Cross u. a. O. konnte ich ebenfalls Granite feststellen, die jüngeren Alters sind. Nähere Mitteilungen werde ich in besonderen Arbeiten bringen. Die Nachschübe dieser jüngeren Granite im Pegmatit- und nachfolgenden Stadium erlangen keine bergwirtschaftliche Bedeutung.

Pegmatitgänge und die in ihnen auftretenden Mineralparagenesen.

Die weite Verbreitung des Hauptgranits und seine räumlichen Verhältnisse zu den intrudierten Schichten einerseits, der hohe Gehalt an den ihm entstammenden leichtflüchtigen Bestandteilen und deren Auswirkungen andererseits sind die Ursachen für die fast allenthalben und häufig auftretenden Pegmatite und ihre reichen Mineralvergesellschaftungen. Wohl selten sind diese räumlichen und genetischen Verhältnisse in derartigem Ausmaß und bei allen Variationen in solcher Großzügigkeit und mit solcher Klarheit zu beobachten und zu erfassen wie in den Wüsten, Halbwüsten und Steppen Südwestafrikas. Es ist ein klassischer Boden zur Erforschung des Intrusionsmechanismus von Graniten, ihres Intrusionsverbandes und ihrer liquidmagmatisch-pneumatolytisch-hydrothermalen Gefolgschaft.

I. Zinnsteinführende Pegmatite.

Am ausgeprägtesten und am weitesten verbreitet sind die Pegmatite mit Zinnstein, die Anlaß zu einem in Kleinbetrieben lohnenden Bergbau geben. Die Hauptzinnerzdistrikte liegen bei:

Otjimboyo-Nooitgedag
Kudubis-Davib-Chatpütz-Ameib-Erongo
Neineis-Aubinhonis-Paukwab-Kohero
Uis-Lewater
Sandamab, Ebony
Kubugabis;

1) G. Gürich, Deutsch Südwest-Afrika. Mitt. d. Geogr. Ges. Hamburg, 1891, S. 206.
2) H. Cloos, Geologie des Erongo im Hereroland. Heft 3 der Beiträge z. Erf. d. Deutsch. Schutzgeb., 1911. — H. Cloos, Der Erongo. Heft 17 der Beiträge, 1919.

einige zerstreut liegende, kleine Vorkommen bei Usakos, Mubib, Riet (nach Pforte hin) und Okandjou sind ohne Bedeutung. Mit einer Ausnahme (bei den Paukwabbergen) setzen alle Zinnsteinpegmatitgänge in kristallinen, hauptsächlich an Biotit reichen Schiefern auf. Sie verlaufen zum größeren Teil im Streichen der Schiefer, zum geringeren Teil in Richtungen schräg dazu. Distriktsweise ist aber doch eine gewisse Regelmäßigkeit zu erkennen. Bei den mächtigeren Gängen sind die Gangplatten wenig oder kaum gewellt, die geringer mächtigen zeigen oft Unregelmäßigkeiten, sie haben sich dem geringsten Widerstand der Schichten folgend mehr hindurchgeschlängelt.

Da die Pegmatitgänge durchweg eine etwas festere Beschaffenheit als die durchsetzten Schiefer besitzen, so heben sie sich im Gelände oft als niedere Mauern heraus oder aber sie heben sich als helle Bänder gegen den dunklen Schiefer ab. Dadurch ist der Verlauf im allgemeinen gut übersehbar und die Kartierung sehr erleichtert.

Die Salbänder sind durchweg scharf. Die Mächtigkeit schwankt von einigen mm bis zu mehreren Dekametern, meist liegt sie zwischen $\frac{1}{2}$ und 2 m. Ganz allgemein besteht die Gangfüllung aus lichtfleischrotem Feldspat, Quarz, wenig Muskowit und Biotit in wechselnden Verhältnissen. In solchen »rauhen« Gängen ist der Erzgehalt meist sehr gering, und der Zinnstein tritt nur sporadisch in kleinsten bis nuß- und auch manchmal faustgroßen Körnern und Kristallen auf. Der Erzgehalt liegt zwischen 0,1—0,7%, gelegentlich steigt er über 1% und erreicht dann für südwestafrikanische Verhältnisse die Bauwürdigkeitsgrenze. Zinnerzreiche Partien sind gewöhnlich an Gangverbreiterungen geknüpft. Feldspat tritt dann ganz zurück, Quarz, ein gelblichglänzender *Li*-freier Muskowit und Zinnstein treten stark hervor. Bei mächtigen Gängen findet man eine Erzführung gern am Salband, weniger häufig in der Mitte. Schmale Gänge sind oft ganz vererzt, wobei die Hauptvererzung auch schlierenförmig den Gang durchsetzt und bald in der Mitte, bald am Salband oder von einem zum andern wechselnd anzutreffen ist, besonders gern an Gangverbiegungen. Schließen sich im allgemeinen Zinnstein und Turmalin gegenseitig aus, so kommen sie beide manchmal auch in Schlieren nebeneinander vor. Auf den Zinnfeldern zu Otjimboyo wurden einige $\frac{1}{2}$—3 cm starke Zinnsteinadern mit pegmatitischem Salband gefunden. Die Glimmerblättchen stehen senkrecht zum Salband, Feldspat und Quarz fehlen fast vollständig, die ganze Gangmitte ist von Zinnstein, der oft durchscheinend bis durchsichtig, braun, gelb bis farblos wird, erfüllt.

Hier in Otjimboyo tritt in Verknüpfung mit den Zinnsteinpegmatiten Arsenkies auf, der schwach goldhaltig ist. Wenige Kilometer nordöstlich findet man in den Kiesen und Sanden einiger kleiner Revierchen (das sind trockene, nur nach Regenfällen fließende Bäche) Zinnstein, Arsenkies und gediegen Gold, daneben auch Bleiglanz.

Die Paragenese Zinnstein-Turmalin wurde schon erwähnt. Gewöhnlich führen die Pegmatite der dem Ursprungsgranit benachbarten Zone Turmalin, worauf dann in Übergängen die Zinnsteinzone folgt. Edelturmaline neben oder in nächster Nähe von Zinnstein und in demselben Gang wurden nur einigemal beobachtet bei Usakos, Sandamab, Paukwab und Neineis.

Zinnsteinpegmatite mit Tantalit treten auf bei Neineis und Sandamab, mit Wolframit bei Otjimboyo, Ameib-Chatpütz, mit Beryll bei Neineis, Ameib-Chatpütz, mit Triplit bei Sandamab und Otjimboyo. Zu Sandamab hat man beide in einem etwa ½ m mächtigen Gange oft in demselben ausgeschossenen Pegmatitstück.

In dem Zinnsteindistrikt von Kubugabis im südlichen Kaokofeld sind in Schluchten und an Berghängen saure Pegmatite mit viel Quarz, wenig Feldspat und Glimmer anstehend, die das Niveau der Bergrücken nicht mehr erreicht haben. Diese Gänge laufen nach oben hin also aus. In den oberen Gangzonen sind sie zinnsteinführend und von Malachit schwach durchsetzt. In einem Revier herrschen in einem etwa 60 cm mächtigen Gangausbiß Kupferglanz (gold- und silberhaltig) und Malachit vor, Kupferkies zeigt sich, Zinnstein tritt ganz zurück.

II. Kupfererzpegmatite.

Eine bergwirtschaftlich große Bedeutung erlangen die Pegmatite mit reichlich Kupfererz. In dem ganzen auf der Übersichtskarte dargestellten Gebiet, soweit die Kaokoschichten und einige Amphibolitzüge außer Betracht bleiben, sind sämtliche Kupfererzvorkommen an die Gefolgschaft der Granite gebunden.

Der reine Typus Pegmatit mit Kupfersulfiden ist in der Khangrube vorhanden. Die Gangfüllung besteht aus fleischrotem Orthoklas, wenig Plagioklas und Quarz, viel Hornblende und etwas Glimmer. Dieser Gang und auch das angrenzende Nebengestein ist durch Kupferkies, Buntkupferkies (in den oberen Teufen vorwiegend Kupferglanz) stark vererzt oder von Erzadern durchsetzt. Ein geringer Blei-, Silber-, Gold-, Wismut- und Selengehalt wurde nachgewiesen. Ungefähr 400 m nördlich der Mitte des Hauptganges steht ein schmaler bis jetzt noch nicht weiter verfolgter Pegmatitgang an, der Zinkblende neben den genannten Erzen führt. — Ein ähnliches unbedeutendes Vorkommen von Kupfererzen in Hornblendepegmatit liegt unterhalb des höchsten Punktes des Großen Rössingberges. — Die Ehlersgrube unweit Usakos hat einen weiteren typischen, schlauchartig nach der Teufe setzenden, allerdinges nur 10—20 cm mächtigen Pegmatitgang mit Kupferglanz, der durch einen verhältnismäßig hohen Gold- und Silbergehalt ausgezeichnet ist, erschlossen. — An dieser Stelle soll die kontaktpneumatolytische Lagerstätte der benachbarten Hendersongrube erwähnt werden. Die in geringer Tiefe schon anstehenden primären Erze, vorwiegend Kupfer-

kies, Buntkupferkies mit einem mäßigen Gold- und Silbergehalt, entstammen ebenfalls dem granitischen Magma. Einige feldspatreiche, mehrere Meter mächtige Pegmatitgänge durchsetzen die Lagerstätte quer zu ihrer Streichrichtung; sie zeigen hin und wieder kleine Erzfünkchen [1]). — Ganz ähnlich der Hendersongrube ist ein Vorkommen etwa 5 km östlich von Arandis und 10 km nordöstlich der Khangrube. Hier wird die kleine Kontaktlagerstätte von reichlich Titanit führenden Pegmatitgängen durchkreuzt. — Weitere für Südwestafrika unabbauwürdige Lagerstätten des Kupfererzpegmatittypus bzw. im Kontakt mit Graniten finden sich vielerorts. Sie leiten teilweise schon zu anderen Typen über; es seien hier genannt:

Die Vorkommen auf den Farmen Tsawisis-Ubib.

Idamine (Kontaktpneumatolyse), daneben Pegmatite mit Scheelit, Uranpecherz, Molybdänglanz.

Pforte (Kontakt) mit Scheelit, Wolframit.

Mubib, Kamandib, Potmine (hier mit Scheelit, Molybdänglanz und etwas Gold), und Gamikaubmund (alte Diggerclaims); Dimab (Kontakt) mit Molybdänglanz.

Sphinxmine: Quarzgänge mit Kupferglanz und Gold, ein kleiner Pegmatitgang mit Kupferkies und Bleiglanz.

12 km östlich Karibib: Kupferglanz, Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende pneumatolytisch in Marmor, Granit steht in nächster Nähe an.

In der Gegend nordöstlich und östlich von Okahandja liegt ein ausgedehnter Kupferdistrikt, der zu den am längsten bekannten und bearbeiteten gehört. Es handelt sich hier fast durchweg um Quarzgänge mit Kupferkies und Eisenkies in der primären Zone, die aber nur auf der Otjizonjatimine erteuft worden ist. Überall sonst steckt man noch in der Oxydations- bzw. Zementationszone. In einigen der bis zu mehreren Metern, durchschnittlich nur 1—2 m mächtigen Quarzgängen findet man allerdings selten Orthoklas und etwas Muskowit, die die Pegmatitnatur der die kristallinen Schiefer durchschwärmenden Quarzgänge beweisen. Daneben trifft man Kalkspat-Braunspat (auch in kleinen selbständigen Gängen) an. Der Granit steht im Nordwesten und Südosten in großen Massiven an und scheint unter den Iversberg-Onjatibergen durchzusetzen. Neben den Kupfererzen wurde zu Otjizonjati noch Molybdänglanz, Rutil und etwas Kobaltblüte beobachtet[2 u. 3]). Bezüglich der Titankupfererzgänge im Gebiet von

---

1) Eine genauere mikroskopische Bearbeitung der Grube findet jetzt auf Anregung von H. Schneiderhöhn im Mineralog. Institut Gießen statt.

2) H. Westphal, Die Kupfererz-Pegmatite von Otjizonjati (D.-Südwestafrika). Zeitschr. f. prakt. Geol., 1914, S. 385—416.

3) Dahms, Über Erzlagerstätten in sauren Eruptivgesteinen Deutsch-Südwestafrikas. Zeitschr. f. prakt. Geol. XX, 1912, S. 210.

Rehoboth verweise ich auf E. Rimann, Zur Kenntnis südwestafrikanischer Kupfererzvorkommen. Zeitschr. f. pr. Geol. XXII, 1914, S. 223.

III. Scheelit und Molybdänglanz führende Pegmatite.

Die Natasmine im Hakosgebirge bietet ein klassisches Beispiel einer an Pegmatit und seine weitere Gefolgschaft geknüpften Lagerstätte. Ein bis zu 2 m mächtiger, etwa 80 m langer und einige weniger mächtige, kürzere Gänge und isoliert liegende Pegmatitschlieren mit Orthoklas, Plagioklas, Quarz, Muskowit und Biotit setzen nahe am Granitkontakt in kristallinen Schiefern auf. Sie führen viel Scheelit (gelegentlich bis über 20% WO_3), Kupferkies und Buntkupferkies, daneben Kupferglanz und Freigold, ferner selten Apatit, Rutil und Turmalin. Nach den oberen Teufen hin gehen die echten Pegmatite in Calcit und Braunspat führende über. Der Mineralbestand ist: Feldspat, Quarz, Kalk-Braunspat, Muskowit, Biotit, Eisenglanz, Turmalin, Scheelit, Kupfersulfide und Eisenkies. In einem kleinen Pegmatitgang und einer benachbart liegenden Schliere tritt Molybdänglanz sehr stark hervor, Scheelit dagegen ganz zurück. Diese Spatpegmatite gehen nach oben in edle Quarzgänge mit Kupfererz und geringem Goldgehalt über. In den unteren Teufen haben diese Quarzgänge sehr häufig noch Feldspatsalbänder, nach oben hin durchqueren sie einigemal reine Kalkspatgänge, sind also jünger als diese. Direkt am Kontakt mit Granit sind die Schiefer von Quarzgängen mit reichlich Scheelit durchzogen, bei anderen Gängen tritt an die Stelle des Scheelits nur Molybdänglanz.

Die Wurzeln der Pegmatite, soweit sie in den Granit hinab verfolgt worden sind, bestehen fast nur aus Edelquarz. Hier und da ist wenig Feldspat und Glimmer zu bemerken. An Erzen treten auf: Scheelit, der sich nach unten hin verliert, viel Buntkupferkies, Kupferkies, beide mit geringem Goldgehalt. Quarzgänge mit bisweilen mehreren Metern Mächtigkeit finden sich noch in der weiteren Umgebung der Natasmine. Sie führen ganz wenig, meist sekundäre Kupfererze und besitzen einen geringen Gehalt an Freigold.

Scheelit in Pegmatit- und Quarzschlieren wurde noch etwa 10 km westlich von Natasmine auf der alten sog. Jan Jonkermine einige Male beobachtet und in einem nur $\frac{1}{2}$ m mächtigen, 10 m langen Quarzgängchen 1 km westlich der Potmine.

Scheelit tritt ferner noch sporadisch auf in der Kontaktlagerstätte Potmine, bei Husab und Pforte.

IV. Pegmatite mit Tantal, Niob, Uran und seltenen Erden.

Ein ganz besonders interessanter Pegmatittypus wurde bei Donkerhuk eingehend untersucht. In normalem Biotitgranit setzen Pegmatitgänge auf,

die, ungefähr parallel verlaufend, eine weite Längserstreckung haben. An Ausbauchungen (Feld »Sesam«) ist der Hauptgang sehr stark verquarzt, zeigt Einschmelzungen von mitgerissenen Schieferschollen und führt neben den üblichen Pegmatitmineralien Orthoklas, Quarz, Muskowit (in großen Platten am Salband) und Biotit, viel eingeschmolzenen Biotit, Turmalin, Granat, Apatit, nach 0001 tafelige, flächenreiche Berylle, Tantalit, Niobit, Blomstrandit und tonige Massen mit Blei, Wismut und Kupfer. Der Blomstrandit kommt meist in derben Einsprengungen vor, vielfach in Verwachsung mit Niobit-Tantalit, und zwar so, daß der angeschossene Tantalitkristall in einem Blomstranditende dessen Kristallformen (111), (221), (331) zeigt. Nach dem Jagdberg hin sind in demselben Pegmatitzuge Gangausbisse mit Tantalit und noch weiter entfernt solche mit Andalusit vorhanden.

Ein stark niobithaltiger Tantalit mit viel Beryll wurde in einem Quarzgang ungefähr 2 km nördlich der Bahnstation Rössing gefunden.

Tantalit und Zinnstein treten noch auf in Pegmatitgängen bei Neineis (hier auch mit etwas Wolframit) und bei Sandamab (hier mit Triplit).

V. Turmalinpegmatite

sind in Südwestafrika nichts Ungewöhnliches. Sehr häufig sind die Gänge mit schwarzem Turmalin wie gespickt; in schmalen Gängchen stehen die Turmalinsäulchen senkrecht zum Salband und ragen in die an Quarz reiche Gangmitte hinein. Schöne farbige, klare, verschleifbare Turmaline sind im allgemeinen selten. Vereinzelt wurden sie früher schon auf den Zinnfeldern zu Ameib, Paukwab, Neineis gefunden. Erst in den letzten Jahren wurden einige Vorkommen mit farbigen Turmalinen entdeckt, die ein ganz prächtiges, verschleifbares Material geliefert haben:

2½ km östlich von Usakos treten in kristallinen Biotitschiefern Granitdurchbrüche (Fenster) auf und mit diesen einige Pegmatitgänge, die zum Teil stark verquarzt sind. Ein Gang zeigte an der verschwommenen Grenze des Feddspatpegmatits mit dem Quarz eine Durchgasungsschliere, die von 40 cm bis über 2 m Mächtigkeit erlangte und die ungemein reich war an grünen bis blauen Turmalinvarietäten. Die Farbentöne gehen von rein klaren über zu hellgrünen bis dunkelgrünen und zu hellblauen bis tiefblauen und indigolithfarbenen. Seltener sind klare, lichtrote und rote Turmaline; einigemal kamen gelbliche und bräunliche vor. Neben durchgängig gleichartig und gleichfarben aufgebauten Kristallen sind solche mit Zonarstruktur vorhanden. Der Kern ist gewöhnlich heller in Farbe als die Umhüllung, oder es treten rosarote Kerne mit hellgrünen, dunkelgrünen, blauen bis schwarzen Randzonen auf. In dem Ausgehenden des reichen Turmalinpegmatits von Usakos traf man wenig Zinnstein schlierig an, der Veranlassung zur Bearbeitung dieses Vorkommens gegeben hatte.

Rosa bis tiefrote, auch bräunliche und orangefarbene Turmaline von geringwertiger Qualität fanden sich noch südlich von Aukas (in der Nähe der schon erwähnten Hendersongrube), dunkelgrüne und rosafarbige auf den Zinnfeldern zu Paukwab, grüne bis grünlichblaue, milchig scheinende bei Sandamab (hier mit Zinnstein, Tantalit und Triplit), grüne und blaugrüne bei Ameib und Chatpütz (mit Zinnstein und Topas) und zwischen Usakos und Onguati, ferner schöne zonar gebaute, innen rosa, außen blaugrün bis schwarze bei Eausiro, lichtrosa bei Neineis. Höchstwahrscheinlich haben sich die Fundstellen in dem vergangenen Jahr noch vermehrt.

VI. Pegmatite mit Beryll, Rosenquarz und Topas.

Pegmatite mit Beryll von verschleifbarer Qualität sind hauptsächlich bei Rössing gefunden worden. In einem flachgeworfenen Pegmatitgang, der in quarzreichen Biotitschiefer aufsetzt, und der aus hellem Orthoklas, viel Quarz, etwas Muskowit und Biotit besteht, tritt schlierenförmig Beryll in kleinsten bis zu $\frac{3}{4}$ m langen und 15—20 cm starken Kristallen auf. Die großen Kristalle sind durchweg lichtblau und grünlichblau von Farbe, trübe und rissig. Sie liegen mit Riesenfeldspäten (manchmal gut ausgebildete Flächen zeigend), faustgroßen Glimmertafeln und derbem, bisweilen auch gut kristallisiertem schwarzem Turmalin in einer mehrere Meter mächtigen Ausbauchung des Ganges, der hier aus weißem Quarz bis wunderschön gefärbtem Rosenquarz besteht[1]). Die Beryllschlieren im feldspatreichen Pegmatit haben meist kleine, zum Teil sogar winzige, klare, lichtbläuliche Kriställchen, es kommen aber auch fingerstarke und größere flächenreiche, gewöhnlich trübe, aber auch vollkommen klare Kristalle der Varietät Aquamarin vor. In einem kurzen, ebenfalls flach liegenden benachbarten Gange wurden gelbliche, klare Berylle gefördert, die unter dem Namen Heliodor in den Handel gekommen sind. Diese sind durch einen geringen Gehalt an Uran ausgezeichnet, der ihnen eine schwache Kathodolumineszenz verleiht.

In Paragenesis mit den Beryllen des Rössinger Vorkommens sind noch beobachtet worden: Topas, Wolframit, Tantalit-Niobit und Flußspat, außerdem auf Drusenräumen Chalcedon, der zwischen und um Quarzkriställchen herum gewachsen ist.

Beryll und Topas finden sich noch in größerer Menge und teilweise verschleifbarer Qualität in pegmatischen Schlieren und Kluftausfüllungen des Granits von Klein-Spitzkopje. Die Berylle sind lichtblau und in langgestreckten Säulchen, oft auch in langen dünnen Nadeln entwickelt. Die Topase sind sehr flächenreich und farblos. Manchmal sitzen kleine Topas-

1) E. Kaiser, Ein neues Beryll- (Aquamarin-) Vorkommen in D.-SW-A. Centralbl. f. Min. usw. 1912, S. 385.

P. A. Wagner, On some Mineral Occurrences in the Namib Desert. Trans. Geol. Soc. of. S. Africa XXIV, 1921.

kriställchen auf Orthoklas- (Mikroklin-) und Quarzindividuen, sie alle haben gut ausgebildete Kristallenden.

Andere Beryllvorkommen bei Arandis, Ebony, Davib-Ameib, Neineis zwischen Gorob- und Hopemine brachten nur trübe, häufig aber sehr große Kristalle.

VII. Phosphatpegmatite.

Die Verknüpfung von Apatit und Triplit mit Zinnerz-Tantalit- und Turmalinpegmatiten wurde schon mehrfach erwähnt. Reich an Apatit sind: der Tantalit-Niobit-Blomstrandit-Beryll führende Pegmatit von Donkerhuk, die Pegmatit- und Quarzgänge von Sandamab, solche etwa 8 km westnordwestlich von Arandis (hier Kristalle von 10—12 cm Dicke bei 40 und mehr cm Länge). Unweit des Tantalit-Beryllquarzganges von Rössing, auf der Nordseite des kleinen Rössingberges ist ein kleiner Quarzgang erschürft worden, der neben Kupfersulfiden (hauptsächlich Kupferglanz, aber auch Buntkupferkies) Apatit, Eisenglanz, Schwerspat und Chalcedon führt. Bei Haigamkab zeigte ein kleiner Pegmatitgang sehr viel Apatit, z. T. in sehr schön dunkelgrünen, durchsichtigen Kristallen (Moroxit).

Triplit wurde gefunden auf den Zinnfeldern zu Otjimboyo, bei Sandamab und neuerdings mit Samarskit (?) und einem Eisenerz, das wohl von zersetztem Tantalit-Niobit herrühren wird, in Feldspat und quarzreichem Pegmatit nördlich von Arandis; die Angaben verdanke ich meinem früheren Sekretär Buchholz, der nach meinem Weggang von Südwest dieses Vorkommen bearbeiten ließ.

Haben die Pegmatite Südwestafrikas mit ihren manchmal in abbauwürdiger Menge auftretenden Nebengemengteilen ein hohes praktisches Interesse, so erlangen sie in wissenschaftlicher Beziehung eine große Bedeutung für die Erkenntnis liquidmagmatischer Ausscheidungen des Pegmatitstadiums mit ihren nachfolgenden pneumatolytisch-hydrothermalen Bildungen. In selten klarer Weise erkennen wir das Vorhandensein von an Pegmatite geknüpften Mineral- und Erzbezirken, bei denen bald das eine, bald das andere Mineral oder Erz gegenüber den anderen Nebengemengteilen vorwaltet, so daß man von Pegmatittypen wohl sprechen kann. Wir sehen aber auch, daß überall Verknüpfungen dieser Bezirke untereinander vorhanden sind und belegt werden durch die vielen Pegmatite, die bald nach dem einen, bald nach dem anderen Typus hinneigen.

Das ganze hier in Frage stehende Gebiet von Südwestafrika stellt somit eine ausgesprochene minerogenetische und metallogenetische Provinz dar, was in nachfolgender Übersicht noch klarer zum Ausdruck kommt.

Tabellarische Übersicht der wichtigsten Elemente der in den Pegmatiten der einzelnen Orte auftretenden Nebengemengteile.

Pegmatite	Ort	*Be*	*B*	*F*	*P*	*Ti*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Cu*	*Zn*	*As*	*Se*	*Zr*	*Nb*	*Mo*	*Ag*	*Sn*	*Ba*	*Ce*-…	*Ta*	*W*	*Au*	*Pb*	*Bi*	*Ra*	*Th*	*U*
Sn-Pegm.	Otjimboyo-Nooitgedag		+		+		+	+		+		+						+				+	(+)	+				
»	Chatpütz-Ameib . . .	+	+				+	+										+				+	(+)					
»	Neineis	+	+				+	+							+			+			+	+	(+)					
»	Sandamab.		+		+		+	+							+			+			+							
»	Mubib					+	+	+							+			+			+							
»	Kubugabis.									+							+	+					+					
Cu-Pegm.	Khangrube					+		+		+	+		+				+						+	+	+			
»	Ehlersgrube									+							+						+					
»	Idamine.									+						+						+	+			+		+
»	Sphinx									+													+	+				
»	Otjizonjati-Okamuvia .					+			+	+						+			+									
Wo-Pegm.	Natas.		+		+	+				+						+						+	+					
Ta-Pegm.	Donkerhuk	+	+		+	+	+	+		+	+			+	+			+		+	+			+	+	+	+	+
B-Pegm.	Usakos, Aukas, Eausiro usw.		+															+										
Be-Pegm.	Rössing (3 Vork. zus.).	+	+	+	+		+	+		+					+	+			+		+	+				+		+
P-Pegm.	Rössing, Haigamkab, Arandis usw. . . .				+			+		+							+		+									(+)
Pneuma-tolyt. Kontakte	Hendersongrube . . .				+	+			+	+	+			+			+						+	+				+
	Arandis					+				+																		
	Pforte									+												+						
	Potmine.									+						+						+	+					
	Tsavis u. östl. Karibib									+	+						+							+				

XXV. Über die Abhängigkeit der relativen Dispersion der Doppelbrechung vom Atomgewicht.

Von

A. Ehringhaus und **H. Rose** in Göttingen.

(Mit 1 Textfigur.)

Schon bei der Zusammenstellung einer umfassenden Tabelle[1]) von Kristallen mit bekannter reziproker Dispersion der Doppelbrechung $N = \frac{\Delta D}{\Delta F - \Delta C}$, wo ΔC, ΔD und ΔF die Doppelbrechungen für die C-, D- und F-Linie bedeuten, fiel dem einen von uns auf, daß bei isomorphen Kristallen von analoger chemischer Zusammensetzung wie Rutil-Zinnstein, Cölestin-Baryt, Kaliumdithionat-Rubidiumdithionat ($K_2S_2O_6$; $Rb_2S_2O_6$), Calciumdithionat-Strontiumdithionat ($CaS_2O_6 . 4\,H_2O$; $SrS_2O_6 . 4\,H_2O$) der kleinere Wert N der Verbindung mit größerem Molekulargewicht zukommt. Da bei den angeführten Kristallpaaren die Änderung des Molekulargewichtes nur durch Austausch des Kationelementes erfolgt, liegt es nahe, anzunehmen, daß die Änderung der N-Werte in Beziehung zu den Atomeigenschaften dieser Kationelemente steht. Man kommt so zu der Folgerung, daß in den genannten Beispielen der Wert N mit zunehmendem Atomgewicht des Kationelementes abnimmt.

Neuere Messungen der Brechungsexponenten des Rubidium- und Cäsiumdithionats in Verbindung mit älteren am Kaliumdithionat[2]) führten dann den anderen von uns ebenfalls auf die genannte Abhängigkeit der N vom Atomgewicht.

Unsere weiteren zur Prüfung des Verhaltens der N gemeinsam angegestellten Messungen haben indes bis jetzt ergeben, daß die genannte Abhängigkeit der N vom Atomgewicht nur dann zu bestehen scheint, wenn das variable Kationelement ein und derselben Vertikalreihe oder Gruppe des periodischen Systems angehört.

---

1) A. Ehringhaus, Neu. Jahrb. f. Min. usw. Beil.-Bd. XLIII, Tab. 24, S. 608—609, 1920.

2) H. Rose, Neues Jahrb. f. Min. usw. Beil.-Bd. XXIX, S. 68—69, 1909.

Wie wir weiter unten sehen werden, scheint es sogar, als ob diese letzte Bedingung wesentlicher ist als die Bedingung der Isomorphie der miteinander in Beziehung gesetzten Kristalle.

Da die bisher vorliegenden Messungsergebnisse bei den in Frage kommenden Kristallen die Zahlen N nicht mit genügender Genauigkeit lieferten, mußten neue und genauere Messungen vorgenommen werden. Es wurden deshalb die Brechungsexponenten bzw. die Doppelbrechungen einer ausgewählten Reihe von Kristallen gemessen, welche wir als Unterlage für unsere Ergebnisse im folgenden zunächst kurz mitteilen wollen.

Messung von Brechungsexponenten nach der Methode des Minimums der Ablenkung.

Die Messungen wurden mit der früher schon von dem einem[1]) von uns beschriebenen Apparatur ausgeführt. Die in den Tabellen 1—4 neben den Brechungsexponenten angegebenen Doppelbrechungen sind aus den Brechungsexponenten berechnet. Es bedeutet t die Temperatur, λ die Wellenlänge in $\mu\mu$, ω den Brechungsexponenten des ordentlichen, ε den Brechungsexponenten des außerordentlichen Strahles bei optisch einachsigen Kristallen, α, β, γ die drei Hauptbrechungsexponenten bei einem optisch zweiachsigen Kristalle.

Tabelle 1. Brechungsexponenten und Doppelbrechung des Rubidiumdithionats, $Rb_2S_2O_6$.

Prismenwinkel $\varphi = 38°51,05'$; brechende Kante ∥ der opt. Achse.

t in °C	λ in $\mu\mu$	Spektrallinie	ω	ε	$\varepsilon - \omega$
26,9	718,5	*a*	1,45438	1,47576	0,02138
26,8	686,7	*B*	1,45506	1,47663	2157
27,0	623,9	*Hg*	1,45688	1,47867	2179
25,8	589,3	*Na*	1,45729	1,48005	2276
24,9	579,05	*Hg*	1,45808	1,48063	2255
25,5	546,1	»	1,45944	1,48239	2295
25,9	513,2	»	1,46083	1,48434	2351
27,1	491,6	»	1,46160	1,48585	2425
27,0	435,9	»	1,46503	1,49089	2586
26,8	404,7	»	1,46850	1,49508	2658

Tabelle 2. Brechungsexponenten und Doppelbrechung[2]) des Cäsiumdithionats, $Cs_2S_2O_6$.

Prismenwinkel $\varphi = 67°21,14'$; brechende Kante ∥ der opt. Achse.

1) H. Rose, l. c. S. 58—63.

2) Die von H. Rose, Zentralbl. f. Min. usw. mitgeteilten Brechungsexponenten des $Cs_2S_2O_6$ sind durch ein Versehen, welches von dem im Felde befindlichen Verf. erst zu spät gemerkt wurde, unrichtig angegeben.

t in °C	λ in μμ	Spektrallinie	ω	ε	ε — ω
24,1	718,5	a	1,51906	1,53817	0,02111
22,3	686,7	B	1,51989	1,53933	1944
23,0	623,9	Hg	1,52184	1,54211	2027
25,3	612,7	»	1,52210	1,54252	2042
23,5	589,3	Na	1,52298	1,54380	2082
24,7	579,05	Hg	1,52324	1,54424	2100
25,0	546,1	»	1,52481	1,54650	2169
25,0	513,2	»	1,52686	1,54937	2251
24,9	491,6	»	1,52816	1,55126	2310
24,8	435,9	»	1,53275	1,55832	2557
23,9	404,7	»	1,53659	1,56404	2745

Tabelle 3. Brechungsexponenten und Doppelbrechung des Anglesits, $PbSO_4$ (Monte Poni).

t in °C	λ in μμ	Spektrallinie	α	β	γ	β — α	γ — β	γ — α
17,3	690,7	Hg	1,86719	1,87228	1,88351	0,00509	0,01123	0,01632
17,1	672,0	»	1,86888	1,87389	1,88538	501	1149	1650
16,8	623,9	»	1,87346	1,87862	1,88998	516	1136	1652
17,9	612,7	»	1,87457	1,87977	1,89120	520	1143	1663
16,1	589,3	Na	1,87739	1,88266	1,89435	527	1169	1696
19,3	576,95	Hg	1,87909	1,88432	1,89581	523	1149	1672
17,6	546,1	»	1,88383	1,88914	1,90078	531	1164	1695
16,4	513,2	»	1,89015	1,89554	1,90728	539	1174	1713
16,7	491,6	»	1,89480	1,90020	1,91202	540	1182	1722
16,7	435,9	»	1,91124	1,91683	1,92908	559	1225	1784
16,7	404,7	»	1,92434	1,93001	1,94252	567	1251	1818

Tabelle 4. Brechungsexponenten und Doppelbrechung des Willemits, Zn_2SiO_4 (Altenberg bei Aachen). Prismenwinkel $\varphi = 59° 9,62'$; brechende Kante ‖ der opt. Achse.

t in °C	λ in μμ	Spektrallinie	ω	ε	ε — ω
18,4	718,5	a	1,6815	1,7099	0,0284
16,7	686,7	B	1,6830	1,7114	284
18,4	656,3	C	1,6847	1,7132	285
18,3	589,3	D	1,6893	1,7179	286
19,7	579,05	Hg	1,6901	1,7188	287
20,0	546,1	»	1,6931	1,7219	288
20,2	510,3	»	1,6974	1,7262	288
19,3	491,6	»	1,6996	1,7286	290
18,3	480,5	Zn, Cd	1,7012	1,7303	291
19,0	435,9	Hg	1,7092	1,7387	295
19,5	404,7	»	1,7170	1,7475	305

Messung der Dispersion der Doppelbrechung nach der Streifenmethode.

Es wurde im Prinzip die gleiche Anordnung benutzt, welche der eine[1]) von uns schon früher angewandt hat. Der Prismenspektralapparat von Schmidt & Haensch wurde aber durch einen Gitterspektrographen mit Rowlandschem Konkavgitter ersetzt. Das Gitter hat einen Krümmungsradius von 4,21 Fuß und enthält 17040 Striche auf 30 mm. Sein Auflösungsvermögen für die Gegend der D-Linie im Spektrum 1. Ordnung berechnet sich hieraus zu $d\lambda = 0{,}058\ \mu\mu$ oder rund $\frac{1}{10}$ des Abstandes der Natriumlinien. Die Interferenzspektren wurden mit panchromatischen Platten von Perutz-München aufgenommen. Zur Ermittlung der Wellenlänge der dunklen Interferenzstreifen wurden einige Spektral-Emissionslinien als Normalen mit aufgenommen. Außer den im Kohlebogen schon vorhandenen Cyanlinien wurden durch Einbringen eines Gemisches von Na_2CO_3 und Li_2SO_4 in den Bogen (an die negative Kohle) die Natrium- und Lithiumlinien erzeugt. Von diesen blieben nach kurzer Zeit in wesentlicher Intensität nur die Natriumdoppellinien 589,0 und 589,6 $\mu\mu$ und die rote Lithiumlinie 610,4 $\mu\mu$ bestehen. Diese Linien hielten sich auch bei längeren Belichtungszeiten ohne neue Zuführung von Substanz. Von den Cyanlinien wurde 421,6 $\mu\mu$ mit zu den Messungen benutzt. Die Ausmessung der Platten geschah unter einer zehnfachen Lupe mit Hilfe eines Glasmaßstabes, der durchweg in halbe Millimeter und auf einer Strecke von 20 Millimetern in 0,1 mm geteilt war. Die Messungsergebnisse sind bis auf etwa 0,1 mm genau, entsprechend einer Wellenlängendifferenz von 0,12 $\mu\mu$. Bei der Berechnung der unter den Tabellen 5—14 angegebenen relativen Fehler ist dieser Wert als Genauigkeitsgrenze für die $\Delta\lambda$ angenommen. In den Tabellen selbst bedeuten wie früher n ganze Zahlen, λ Wellenlängen, $\varepsilon - \omega$, $\gamma - \alpha$, $\gamma - \beta$ und $\beta - \alpha$ Doppelbrechungen.

Tabelle 5. Doppelbrechung des Anhydrits, $CaSO_4$ (Bernburg). ‖ (001).
Plattendicke $d = 2{,}508 \pm 0{,}001$ mm.
Temperatur $t = 19{,}8°$C.

n	λ in $\mu\mu$	$\gamma - \beta$
135	693,5	0,03733
140	671,2	3747
145	649,4	3755
150	628,6	3760
155	609,4	3766
160	591,4	3773
165	574,7	3781
170	558,9	3788

1) A. Ehringhaus, Neues Jahrb. f. Min. usw. Beil.-Bd. XLI, S. 393—469, 1916.

n	λ in $\mu\mu$	$\gamma-\beta$
175	544,0	0,03796
180	530,1	3805
185	516,9	3813
190	504,3	3821
195	492,4	3829
200	481,2	3837
205	470,4	3845
210	460,3	3854
215	450,5	3862
220	441,2	3870
225	432,4	3879
230	424,0	3888
235	416,0	3898
240	408,2	3906
245	400,7	3914
250	393,6	3923

Relative Fehler $\Delta(\gamma-\beta)$:

Rot . . . $6{,}5 \cdot 10^{-6}$

Violett . . $12 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 6. Doppelbrechung des Anhydrits, $CaSO_4$ (Bernburg). ‖ (010).
Plattendicke $d = 0{,}870 \pm 0{,}001$ mm.
Temperatur $t = 20°$ C.

n	λ in $\mu\mu$	$\gamma-\alpha$
57	661,1	0,04331
59	640,8	4346
61	621,1	4355
63	602,6	4364
65	585,3	4373
67	569,0	4382
69	553,7	4391
71	539,3	4401
73	526,0	4414
75	513,1	4423
77	501,0	4434
79	489,5	4445
81	478,5	4455
83	468,0	4465
85	457,8	4473
87	448,6	4486
89	439,6	4497
91	431,0	4508

n	λ in $\mu\mu$	$\gamma - \alpha$
93	422,7	0,04519
95	415,0	4532
97	407,3	4541
99	400,1	4553
101	393,4	4567

Relative Fehler $\Delta(\gamma - \alpha)$:

Rot . . . . $8 \cdot 10^{-6}$

Violett . . . $14 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 7. Doppelbrechung des Cölestins, $SrSO_4$ (Schlesien). ∥ (001).
Plattendicke $d = 2{,}831 \pm 0{,}001$ mm.
Temperatur $t = 19°$C.

n	λ in $\mu\mu$	$\gamma - \beta$
30	674,6	0,007149
31	653,6	7157
32	634,3	7170
33	616,4	7185
34	599,3	7198
35	583,5	7214
36	568,1	7224
37	553,8	7238
38	540,3	7252
39	527,3	7264
40	515,0	7277
41	503,2	7288
42	492,2	7302
43	481,4	7312
44	471,4	7327
45	461,7	7339
46	452,6	7354
47	443,6	7365
48	435,1	7377
49	426,9	7389
50	419,4	7407
51	411,6	7415
52	404,3	7426
53	397,4	7440

Relative Fehler $\Delta(\gamma - \beta)$:

Rot . . . $1{,}3 \cdot 10^{-6}$

Violett . . $2{,}2 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 8. Doppelbrechung des Cölestins, $SrSO_4$ (Schlesien). ‖ (010).
Plattendicke $d = 1{,}336 \pm 0{,}001$ mm.
Temperatur $t = 19°$ C.

n	λ in $\mu\mu$	$\gamma - \alpha$
18	666,4	0,008978
19	632,9	9001
20	603,7	9037
21	576,9	9068
22	553,1	9108
23	531,1	9143
24	511,8	9194
25	493,4	9233
26	476,5	9273
27	460,9	9315
28	446,5	9358
29	432,9	9397
30	420,5	9442
31	408,5	9479
32	397,7	9526

Relative Fehler $\Delta(\gamma - \alpha)$:
Rot . . . . $1{,}7 \cdot 10^{-6}$
Violett . . . $2{,}8 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 9. Doppelbrechung des Baryts, $BaSO_4$. ‖ (001).
Plattendicke $d = 1{,}676 \pm 0{,}001$ mm.
Temperatur $t = 17°$ C.

n	λ in $\mu\mu$	$\gamma - \beta$
26	690,5	0,010712
27	666,9	10744
28	644,8	10772
29	623,6	10790
30	604,2	10815
31	586,0	10839
32	569,2	10868
33	553,4	10896
34	538,5	10924
35	524,6	10955
36	511,4	10985
37	499,3	11023
38	487,5	11053
39	476,3	11083

n	λ in $\mu\mu$	$\gamma - \beta$
40	465,7	0,011115
41	455,7	11148
42	446,2	11182
43	437,2	11217
44	428,7	11255
45	420,3	11285
46	412,6	11324
47	405,0	11357
48	398,0	11399

Relative Fehler $\Delta(\gamma - \beta)$:
Rot . . . . $1,9 \cdot 10^{-6}$
Violett . . . $3,3 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 10. Doppelbrechung des Baryts, $BaSO_4$. ∥ (010).
Plattendicke $d = 2,669 \pm 0,001$ mm.
Temperatur $t = 18,8°$C.

n	λ in $\mu\mu$	$\gamma - \alpha$
47	663,9	0,011691
49	639,5	11678
51	617,0	11790
53	596,2	11839
55	576,9	11888
57	559,0	11938
59	542,3	11988
61	526,7	12038
63	512,3	12092
65	498,6	12143
67	485,9	12198
69	473,8	12249
71	462,4	12301
73	451,8	12357
75	441,7	12412
77	432,1	12466
79	422,9	12517
81	414,5	12579
83	406,4	12638
85	398,3	12685

Relative Fehler $\Delta(\gamma - \alpha)$:
Rot . . . . $2,1 \cdot 10^{-6}$
Violett . . . $3,8 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 11. Doppelbrechung des Anglesits, $PbSO_4$ (Monte Poni). ∥ (100).
Plattendicke $d = 1{,}053 \pm 0{,}001$ mm.
Temperatur $t = 18°$ C.

n	λ in $\mu\mu$	$\beta - \alpha$
7	760,2	0,005054
8	675,0	5128
9	608,6	5202
10	557,0	5290
11	515,5	5385
12	480,1	5471
13	450,2	5558
14	423,8	5635
15	401,7	5722
16	381,2	5792
17	364,4	5883

Relative Fehler $\Delta(\beta - \alpha)$:
Rot . . . . . $1 \cdot 10^{-6}$
Violett . . . . $2 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 12. Doppelbrechung des Anglesits, $PbSO_4$ (Monte Poni). ∥ (001).
Plattendicke $d = 2{,}276 \pm 0{,}001$ mm.
Temperatur $t = 18°$C.

n	λ in $\mu\mu$	$\gamma - \beta$
34	761,0	0,011368
36	721,0	11404
38	685,1	11438
40	652,6	11469
42	623,0	11497
44	596,4	11530
46	572,4	11569
48	550,8	11616
50	531,4	11674
52	514,2	11748
54	497,7	11808
56	482,6	11874
58	468,8	11947
60	456,1	12024
62	444,5	12109
64	433,6	12193
66	423,4	12278
68	414,3	12378
70	405,6	12475
72	397,5	12575

Relative Fehler $\Delta(\gamma - \beta)$:
Rot . . . . $1{,}9 \cdot 10^{-6}$
Violett . . . $3{,}6 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 13. Doppelbrechung des Phenakits, Be_2SiO_4.
Plattendicke $d = 1{,}981 \pm 0{,}001$ mm.
Temperatur $t = 20°$ C.

n	λ in $\mu\mu$	$\varepsilon - \omega$
47	667,2	0,015830
49	641,0	15855
51	616,9	15882
53	594,3	15900
55	573,3	15917
57	553,9	15938
59	535,8	15958
61	519,4	15994
63	503,5	16012
65	488,9	16042
67	474,8	16058
69	461,6	16078
71	449,2	16100
73	437,5	16122
75	426,4	16143
77	416,0	16170
79	405,9	16187
81	396,4	16208

Relative Fehler $\Delta(\varepsilon - \omega)$:
Rot . . . . $2{,}8 \cdot 10^{-6}$
Violett . . . $4{,}8 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 14. Doppelbrechung des Willemits, Zn_2SiO_4 (Altenberg bei Aachen).
Plattendicke $d = 0{,}400 \pm 0{,}001$ mm.
Temperatur $t = 18{,}0°$ C.

n	λ in $\mu\mu$	$\varepsilon - \omega$
17	662,0	0,02814
18	628,6	2829
19	598,0	2841
20	569,9	2850
21	544,9	2861
22	522,5	2874
23	502,1	2887
24	483,2	2899
25	465,7	2911
26	449,8	2924
27	435,3	2938

n	λ in $\mu\mu$	$\varepsilon - \omega$
28	421,6	0,02951
29	408,9	2965
30	397,0	2978

Relative Fehler $\Delta(\varepsilon - \omega)$:
Rot . . . . $5 \cdot 10^{-6}$
Violett . . . $9 \cdot 10^{-6}$

Relative Dispersion der Doppelbrechung und Atomgewicht.

Aus den Doppelbrechungen in den Tabellen 1—14 sowie aus anderen schon bekannten Zahlen sind die Werte ΔD, ΔF, ΔC in den Tabellen 15—19 durch graphische Interpolation gewonnen. Hieraus sind die N in der zu Anfang angegebenen Weise berechnet. Angaben über die Herkunft der Zahlen im einzelnen sowie besondere Erläuterungen enthalten die Nachweise Nr. 1—18 zu den Tabellen 15—19. Wenn Bestimmungen der

Tabelle 15. Alkalidithionate $R'_2S_2O_6$.

	1.	2.	3.
	$K_2S_2O_6$	$Rb_2S_2O_6$	$Cs_2S_2O_6$
c	0,6467	0,6307	0,6316
$0001:10\bar{1}1$	36° 38′	36° 3′	36° 4′
$\Delta F - \Delta C$	0,0054	0,00523	0,00037
ΔD	0,0605	0,05046	0,00208
N	11,2	9,7	5,6
A	39,1	85,5	132,8
Z	19	37	55
V	44,9	56,2	70,7

Tabelle 16. Dithionate $R''S_2O_6 . 4\,H_2O$.

	4.	5.	6.	7.
	$CaS_2O_6 . 4\,H_2O$	$SrS_2O_6 . 4\,H_2O$	$BaS_2O_6 . 4\,H_2O$	$PbS_2O_6 . 4\,H_2O$
c	1,5000	1,5024	?	1,5160
$0001:10\bar{1}1$	60° 3′	59° 57′	?	60° 15′
$\Delta F - \Delta C$	0,0022	0,00190	?	— 0,00063
ΔD	0,0102	0,00341	?	0,0193
N	4,6	1,8	1,3?	— 30,7
A	40,1	87,6	137,4	207,2
Z	20	38	56	82
V	25,3	34,5	36,6	18,3

Tabelle 17. Sulfate $R''SO_4$.

		8.	9.	10.	11.
		$CaSO_4$ Anhydrit	$SrSO_4$ Cölestin	$BaSO_4$ Baryt	$PbSO_4$ Anglesit
$a:b:c$		0,8933:1:1,0008	0,7790:1:1,2801	0,8152:1:1,3136	0,7852:1:1,2894
100:110		41° 46′	37° 55′	39° 11′	38° 8′
001:011		45 1	52 0	52 43	52 12
$\beta-\alpha$	$\Delta F-\Delta C$	0,000316	0,000113	0,000154	0,000307
	ΔD	0,005969	0,001846	0,001021	0,005232
	N	18,9	16,4	6,6	17,0
$\gamma-\beta$	$\Delta F-\Delta C$	0,000813	0,000152	0,000301	0,000394
	ΔD	0,037739	0,007208	0,010835	0,011542
	N	46,4	47,4	36,0	29,3
$\gamma-\alpha$	$\Delta F-\Delta C$	0,00113	0,000265	0,000482	0,000701
	ΔD	0,04371	0,009054	0,011856	0,016774
	N	38,7	34,2	24,6	23,9
	A	40,1	87,6	137,4	207,2
	Z	20	38	56	82
	V	25,3	34,5	36,6	18,3

Tabelle 17a.

	$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$	$PbSO_4$
M_1	1,41	1,10	0,84	1,94
M_2	2,34	2,66	2,00	4,25
M_3	2,46	1,24	0,58	3,15

Tabelle 18. Silicate R''_2SiO_4.

	12.	13.	14.
	Be_2SiO_4 Phenakit	Zn_2SiO_4 Willemit	CuH_2SiO_4 Dioptas
c	0,6611	0,5342	0,6775
$0001:10\bar{1}1$	37° 21′	31° 40′	38° 2′
$\Delta F-\Delta C$	0,000202	0,000812	0,00412
ΔD	0,015904	0,028435	0,05187
N	78,7	35,0	12,6
A	9,1	65,4	63,6 + 2
Z	4	30	29 + 1
V	4,7	9,2	7,1 + ?

Tabelle 19. Oxyde $R^4 O_2$.

	15. SiO_2 Quarz	16. TiO_2 Rutil	17. TiO_2 Anatas	18. SnO_2 Zinnstein
c	1,09997	0,6442	1,1771	0,6723
0001:10$\bar{1}$1 u. 001:101	51° 47′	32° 47′	60° 38′	33° 55′
$\Delta F - \Delta C$	0,000271	0,0387	0,02430	— 0,00354
ΔD	0,009110	0,2864	0,07327	0,09614
N	33,7	7,4	3,0	— 27,2
A	28,3	48,1	48,1	118,7
Z	14	22	22	50
V	11,8	13,6	13,6	16,3

Nachweise und Erläuterungen zu den Tabellen 15—19.

1. Nach Messungen von H. Rose, l. c.; vgl. A. Ehringhaus, Neues Jahrb. f. Min. usw. Beil.-Bd. XLIII, 615, 1920. * 2. Nach Tab. 1. * 3. Nach Tab. 2. * 4, 5 und 7. Nach Messungen von H. Rose, l. c. 68—74; vgl. A. Ehringhaus, l. c. 615—616. * 6. Siehe Text Seite 474. * 8. Nach Tab. 5 und 6. * 9. Nach Tab. 7 und 8. * 10. Nach Tab. 9 und 10. Die N-Werte nach Messungen von Mühlheims stimmen gut mit den unseren überein; vgl. A. Ehringhaus, l. c. 613—614. * 11. Nach Tab. 11 und 12. Aus den Messungen von Arzruni, Zeitschr. f. Krist. **1**, 189, 1877, ergeben sich die Zahlen

	$\Delta F - \Delta C$	ΔD	N
$\beta - \alpha$	0,00027	0,00517	19,1
$\gamma - \beta$	38	1139	30,0
$\gamma - \alpha$	65	1656	25,5

Nach Tab. 3 ergeben sich die Werte

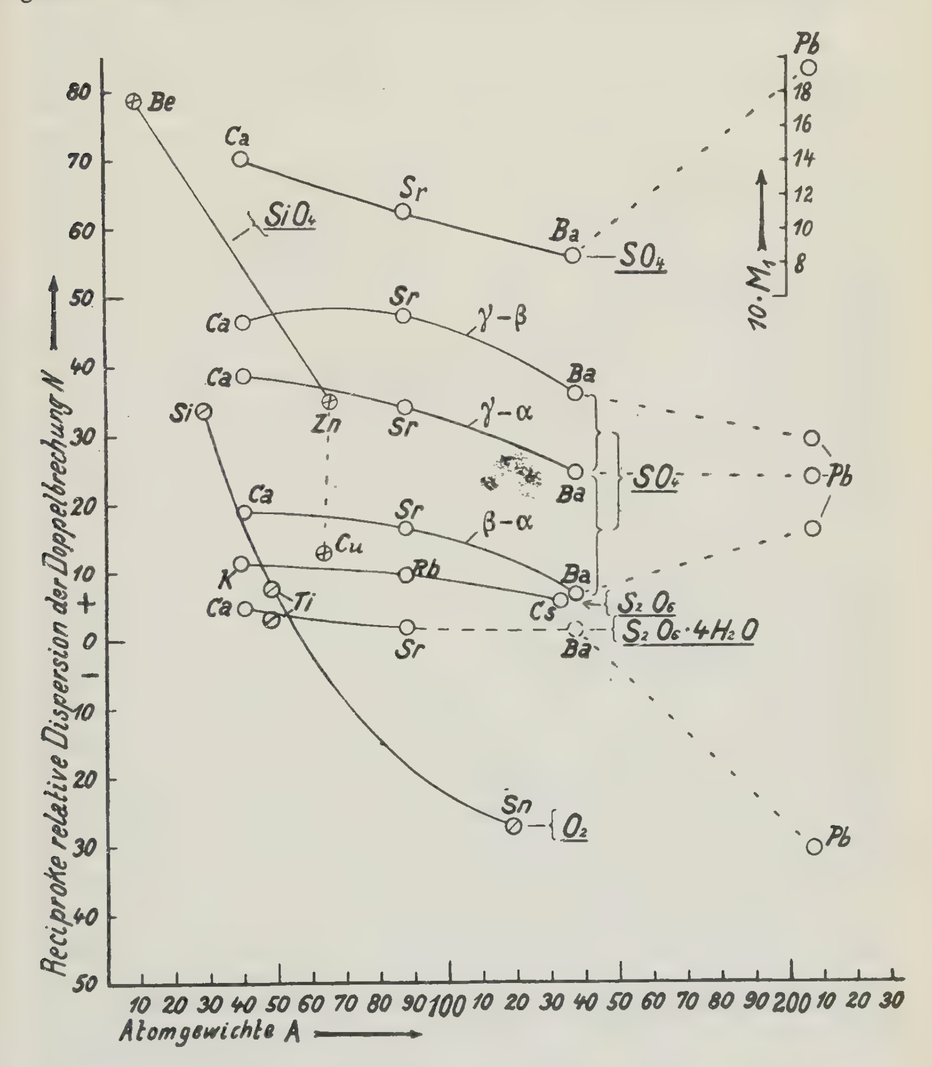
	$\Delta F - \Delta C$	ΔD	N
$\beta - \alpha$	0,00035	0,00523	14,8
$\gamma - \beta$	44	1152	26,2
$\gamma - \alpha$	82	1677	20,5

Als Mittelwerte aus diesen nach derselben indirekten Methode erhaltenen Resultaten ergibt sich $N_{\beta - \alpha} = 17{,}0$; $N_{\gamma - \beta} = 28{,}1$; $N_{\gamma - \alpha} = 23{,}0$, Zahlen, welche gut mit den nach der Streifenmethode erhaltenen Werten in Tab. 17 übereinstimmen. Die Messungen von R. Kolb (Zeitschr. f. Krist. **49**, 14—61, 1911) sind nur auf einige Einheiten der 4. Dezimale genau; da $\Delta F - \Delta C$ mit wenigen Ausnahmen von derselben Größenordnung ist, können sie für die vorliegende Untersuchung nicht verwertet werden. * 12. Nach Tab. 13; nach den Messungen von A. Offret ergibt sich $N = 93$, ein Wert, der in Anbetracht der geringeren relativen Genauigkeit der von Offret benutzten Prismenmethode gut mit dem unsrigen übereinstimmt; vgl. A. Ehringhaus, l. c. 608 und 613. * 13. Nach Tab. 14; nach Tab. 4 würden sich die naheliegenden Werte $\Delta F - \Delta C = 0{,}00077$; $\Delta D = 0{,}02869$; $N = 37{,}3$ ergeben. * 14. Nach A. Ehringhaus, l. c. 565 und 608. * 15.—18. Vgl. A. Ehringhaus, l. c. 608—609 und 616.

Doppelbrechungen sowohl nach der Prismenmethode als auch nach der Streifenmethode vorhanden sind, sind die Werte nach der letzten Methode als die genaueren vorgezogen[1]). Außer den angeführten Zahlen und dem

1) Vgl. A. Ehringhaus, Neues Jahrb. f. Min. usw. Beil.-Bd. XLIII, S. 558, 1920.

Atomgewicht A sind ferner die kristallographischen Achsenverhältnisse und einige Flächennormalen-Winkel in den Tabellen aufgeführt, um einen Überblick über die Isomorphieverhältnisse der untersuchten Kristalle zu geben. Endlich ist noch die Ordnungszahl Z des Kationelementes im



periodischen System und sein Atomvolumen $V = \frac{A}{s}$ angegeben, wo s das spezifische Gewicht des Kationelementes bedeutet.

Zur bequemeren Übersicht sind die zusammengehörigen Werte A und N aller Tabellen 15—19 in obiger Figur graphisch dargestellt. In der isomorphen Reihe der wasserfreien Alkalidithionate, Tabelle 15, nimmt

die Zahl N mit zunehmendem Atomgewicht des Kationelementes ab nach der quadratischen Funktion $N = 0{,}000552\,A^2 + 0{,}035308\,A + 10{,}663$. Diese Funktion wird durch die in der Figur eingezeichnete Kurve dargestellt.

Bei den ersten beiden Dithionaten mit $4\,H_2O$ in Tabelle 16 verhalten sich die N-Werte mit einer Genauigkeit von 7—8% umgekehrt wie die Atomgewichte der Kationelemente. Für sie würde also die Hyperbelgleichung $N = \frac{c}{A}$ gelten, wo die Konstante $c = 172{,}1$ ist. Eine Prüfung, ob auch die Verbindung $BaS_2O_6 . 4\,H_2O$ dieser Gleichung gehorcht, scheiterte daran, daß dieses Salz, wie schon Heeren[1]) festgestellt hat, bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig ist. Das weiter in Tabelle 16 eingetragene Bleidithionat erfüllt die genannte Hyperbelgleichung durchaus nicht. Sein wirklicher N-Wert von $-30{,}7$ weicht von dem aus der Gleichung berechneten $N = 0{,}8$ fast 40 mal stärker ab als bei dem Ca- und Sr-Salz. Wenn die N-Werte der ersten drei Dithionate statt auf einer Hyperbel auf einer geraden Linie liegen würden, so würde, wie man aus der Figur erkennt, das Bleisalz ebenfalls aus dem Kurvenzug herausfallen. Es ergeben sich also hier schon Anhaltspunkte dafür, daß das Gesetz der Abhängigkeit der N vom Atomgewicht, welches zwischen kristallisierten Verbindungen ein und desselben Säurerestes mit Elementen aus einer Gruppe des periodischen Systems (Ca, Sr, Ba = II. Gruppe) besteht, nicht auch für die entsprechenden Verbindungen mit Elementen aus anderen Gruppen (Pb = IV. Gruppe) gilt. Diese Schlußfolgerung wäre ganz unanfechtbar, wenn der auf dem punktierten Kurvenstück liegende Punkt für Barium annähernd die eingetragene, aus der Hyperbelgleichung berechnete Lage hätte. Da die Nachprüfung dieses Punktes aus den genannten Gründen bisher nicht ausgeführt werden konnte, bleibt bei den Dithionaten der Tabelle 16 noch die Möglichkeit eines komplizierteren Gesetzes offen, nach welchem die drei Punkte für Ca, Sr und Pb auf einer nach positiven Ordinaten hin stark konvex gekrümmten Kurve liegen würden.

Daß aber für die Dithionate von Ca, Sr und Ba ein das Bleisalz mit umfassendes Gesetz sehr unwahrscheinlich ist, ergibt sich aus dem Verhalten der Bleiverbindung in der Gruppe der Sulfate von Tabelle 17. Verbindet man die Punkte für Ca, Sr und Ba mit dem Kurvenlineal, so erhält man für $\beta - \alpha$, $\gamma - \beta$ und $\gamma - \alpha$ die drei in der Figur eingetragenen Kurven, welche das Gesetz der Abhängigkeit der N von A in erster Annäherung darstellen. Die drei Punkte für $PbSO_4$ liegen, wie man deutlich erkennt, nicht auf diesen Kurven. Das Gesetz der Abhängigkeit der N von

---

1) F. Heeren, Pogg. Ann. VII, 55, 1826. Inauguraldiss. Göttingen 1826. Weitere Literatur über $BaS_2O_6 . 4\,H_2O$ s. P. v. Groth, Chem. Krist. II, 707, 1908.

A, welches für die Sulfate von *Ca*, *Sr* und *Ba*, d. h. von Elementen aus der II. Gruppe des periodischen Systems, besteht, gilt also nicht mehr für das Sulfat von Blei, einem Element aus der IV. Gruppe des periodischen Systems, obwohl das Bleisulfat mit den Sulfaten von Strontium und Barium ziemlich gut isomorph ist.

Bei den optisch zweiachsigen Kristallen, zu denen die eben besprochenen Sulfate gehören, gibt es entsprechend den drei Hauptbrechungsexponenten auch drei Hauptdoppelbrechungen. Wie aus den Kurven für *Ca*, *Sr* und *Ba* hervorgeht, erfüllt die stärkste Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ die aufgestellte Regel, daß N mit zunehmendem Atomgewicht des Kationelementes abnimmt. Von den N-A-Kurven der beiden anderen Hauptdoppelbrechungen $\gamma - \beta$ und $\beta - \alpha$ zeigt nur die eine, nämlich $\beta - \alpha$, ein entsprechendes Verhalten, während die Kurve für $\gamma - \beta$ ein Maximum aufweist. Wegen der Gültigkeit der Gleichung $\beta - \alpha + \gamma - \beta = \gamma - \alpha$ sind nur zwei Hauptdoppelbrechungen voneinander unabhängig, die dritte ist eine Funktion der beiden anderen. Dasselbe gilt natürlich auch für die aus den Hauptdoppelbrechungen abgeleiteten N-Werte. Es ist demnach ohne weiteres verständlich, daß bei optisch zweiachsigen Kristallen durch Superposition von zwei verschieden geneigten N-A-Kurven eine dritte Kurve mit einem Maximum oder auch einem Minimum herauskommen kann.

Noch deutlicher zeigt sich das Herausfallen des $PbSO_4$ aus der Reihe der anderen angeführten Sulfate, wenn man an Stelle der drei Haupt-N-Werte eine neue Konstante M einführt, welche gewissermaßen die Dispersion der N-Werte darstellt und also in ganz analoger Weise wie die Dispersion der Doppelbrechung selbst gebildet wird, nämlich $M_1 = \frac{N_{\gamma-\alpha}}{N_{\gamma-\beta} - N_{\beta-\alpha}}$. Vergleicht man die auf diese Weise erhaltenen Zahlen in Tabelle 17a untereinander, so erkennt man eine regelmäßige Abnahme von $CaSO_4$ bis $BaSO_4$; bei $PbSO_4$ schnellt der Wert M_1 dagegen wieder stark empor, besonders deutlich zeigt dies die Kurve für M_1 oben rechts in der Figur. Bildet man die Konstante M auf die beiden anderen noch möglichen Arten, nämlich $M_2 = \frac{N_{\gamma-\beta}}{N_{\gamma-\alpha} - N_{\beta-\alpha}}$ und $M_3 = \frac{N_{\beta-\alpha}}{N_{\gamma-\beta} - N_{\gamma-\alpha}}$, so zeigt sich bei M_2 im Verlauf von *Ca* bis *Ba* ein schwaches Maximum beim *Sr*, beim *Pb* aber ebenfalls wieder ein sehr starker anomaler Anstieg. Bei M_3 ist das Verhalten entsprechend wie bei M_1.

Von den Silicaten der Tabelle 18 zeigen die Verbindungen der Elemente aus der II. Gruppe des periodischen Systems, *Be* und *Zn*, wieder das unserer Regel entsprechende Verhalten. Der Dioptas aber, dessen Kationen *Cu* und *H* beide Elemente aus anderen Gruppen sind, fällt, wie aus der Figur zu erkennen ist, wieder aus der Verbindungslinie der beiden erstgenannten Silicate gänzlich heraus.

Die Oxyde der Tabelle 19, welche sämtlich Kationen aus der IV. Gruppe des periodischen Systems enthalten, fügen sich alle in unsere Regel, obwohl nur Zinnstein und Rutil kristallographisch isomorph sind, und obwohl der Quarz sogar eine andere kristallographische Symmetrie besitzt als die anderen drei Oxyde. Dieses Verhalten ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Werte N nur von der optischen Symmetrie der Kristalle abhängig sind. Diese ist, abgesehen von dem nur in der Nähe der optischen Achse wirksam werdenden optischen Drehungvermögen des Quarzes, tatsächlich bei allen Kristallen der Tabelle 19 dieselbe. Der engere Zusammenhang in der optischen Symmetrie dieser Oxyde macht sich offenbar auch in dem Verhalten ihrer N-Werte geltend. Für eine engere Zusammengehörigkeit dieser Werte spricht ferner noch der Umstand, daß die beiden N von Anatas und Rutil, beides TiO_2-Modifikationen, nicht weit voneinander liegen.

Ganz den N-A-Kurven entsprechende Funktionen erhält man auch, wenn man an Stelle des Atomgewichtes der Kationelemente ihre Stellenzahl Z im periodischen System oder ihr Atomvolumen V setzt. Man vergleiche dazu die Reihen Z und V der Tabellen 15—19. Die spezifischen Gewichte zur Berechnung der Atomvolumina sind den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen.

Bringen wir unsere Ergebnisse mit den modernen Anschauungen über den Feinbau der Kristalle und der Atome in Beziehung, so ergibt sich folgendes. Nach der Kosselschen Vorstellung unterscheiden sich die in ein und derselben Gruppe des periodischen Systemes aufeinander folgenden Elemente um je eine vollbesetzte Elektronenschale. Unter Zugrundelegung dieser Vorstellung würde also aus unserer Regel folgen, daß durch das sukzessive Eintreten von je einer Elektronenschale in ein in einem Kristallgitter eingebautes Atom (oder Ion) die Größe N kleiner, die relative Dispersion der Doppelbrechung $\frac{1}{N}$ also stärker wird. Die Dispersion der Doppelbrechung kommt dadurch zustande, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der senkrecht zueinander stattfindenden Schwingungen zweier zusammengehörigen Wellen im Kristall für verschiedene Wellenlängen des sichtbaren Spektrums sich ungleich ändern. Innerhalb einer Gruppe des periodischen Systems wird demgemäß diese Änderung durch eine neu hinzutretende Elektronenschale um so stärker hervorgerufen, je weiter die Schale vom Mittelpunkt des Atoms oder vom Atomkern entfernt ist. Die Elemente verschiedener Gruppen (die im periodischen System also in horizontaler Richtung hin fortschreiten) unterscheiden sich durch die Zahl der äußersten oder Valenzelektronen. Durch diese Elektronen wird die höchste Valenzbetätigung bestimmt, die das betreffende Element ausüben kann. Wenn Elemente verschiedener Gruppen des periodischen Systems

sich in isomorphen Reihen gegenseitig vertreten, so betätigt sich das Element aus der höheren Gruppe nicht mit seiner Maximalvalenz. Man vergleiche in der Gruppe der Sulfate von Tabelle 17 z. B. das Blei, welches der IV. Gruppe angehört. Seine Maximalvalenz ist also vier. In der Verbindung $PbSO_4$ tritt es aber ganz entsprechend den zweiwertigen *Ca*, *Sr* und *Ba* aus der II. Gruppe nur zweiwertig auf. Dieser Unterschied scheint dafür verantwortlich zu sein, daß der optische Zusammenhang, in unseren Fällen also hinsichtlich der Dispersion der Doppelbrechung, ein komplizierterer wird als da, wo die Zahl der äußeren Elektronen identisch bleibt.

Die Ausdehnung der vorstehenden Untersuchungen auf mehr als drei, z. T. sogar auf mehr als zwei Elemente einer Vertikalreihe des periodischen Systems scheiterte bisher an der Schwierigkeit, entsprechende chemische Verbindungen in reinem, gut kristallisiertem, optisch homogenem Zustande zu erhalten. Nach Beschaffung von weiterem brauchbarem Untersuchungsmaterial ist eine Fortsetzung der Untersuchungen beabsichtigt. Es soll dabei auch untersucht werden, wie die Konstante N sich ändert, wenn bei konstant gehaltenem Kationelement die Aniongruppe in derselben Weise wie bisher abgeändert wird.

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, daß eine einfachere gesetzmäßige Änderung der reziproken relativen Dispersion der Doppelbrechung zwischen Kristallen von verwandter chemischer Zusammensetzung (Austausch von Kationelementen aus einer Gruppe des periodischen Systems) besteht als zwischen geometrisch ähnlichen oder isomorphen Kristallen.

Göttingen, Mineralogisches Institut der Universität.

XXVI. Die regelmäßigen Planteilungen und Punktsysteme.

Von

F. Haag in Stuttgart.

(Mit 13 Textfiguren.)

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich Planteilungen aus den regelmäßigen Punktsystemen durch Konstruktion der Mittellote für die Verbindungsstrecken benachbarter Punkte abgeleitet. Zur Auffindung weiterer Planteilungen und zur Darstellung ihres Zusammenhangs erscheint es nützlich, sie unabhängig von den Punktsystemen zu entwickeln.

Die regelmäßigen Planteilungen bestehen aus kongruenten, lückenlos aneinandergereihten konvexen Polygonen; die Anordnung der Polygone um jedes einzelne ist die nämliche wie um jedes andere. Das einzelne Polygon wird von Schönflies[2]) »Fundamentalbereich«, von mir »Gebiet« genannt. Homologe Punkte bilden das der betreffenden Planteilung entsprechende Punktsystem. Dabei soll jedes Gebiet nur einen Systempunkt enthalten. Die Gebiete lassen sich durch Schiebungen, Spiegelungen und Gleitspiegelungen zur Deckung bringen. Ferner durch Drehungen um 2—6-zählige Achsen, um welche sich die Gebiete zu aus 2—12 Einzelgebieten bestehenden Bezirken gruppieren. Die Schiebungen bilden Gitter mit rhomboidischen, rhombischen, rechteckigen, gleichseitig-dreieckigen, quadratischen Maschen, die wie bei den Punktsytemen das nächstliegende Einteilungsprinzip darstellen. Die Hilfsmittel zur Gewinnung neuer Planteilungen sind besondere Annahmen und Anordnungen, Zusammenlegen oder Aufteilen der abwechselnden Polygone. Die von Fedorow[3]) angewandte affine Transformation kommt hier nicht in Betracht, da von den Gebilden niederster

---

1) F. Haag, Die regelmäßigen Planteilungen. Zeitschr. f. Krist. 1911, 360.

2) A. Schönflies, Symmetrie und Struktur der Kristalle. Mathem. Enzyklopädie V. Jahrg., 469.

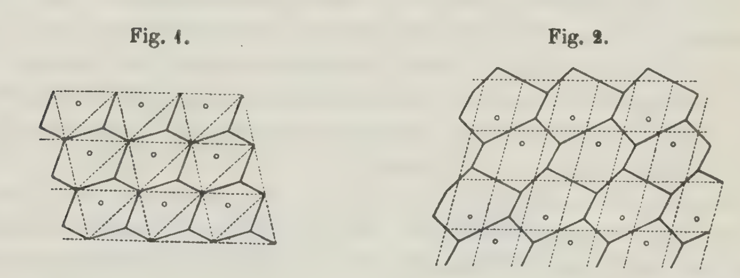
3) v. Fedorow, Reguläre Plan- und Raumteilung. Abh. der bayr. Akademie d. Wissensch. 1900, 2, 20.

Symmetrie ausgehend zu solchen höherer Symmetrie vorgeschritten werden soll. Die Planteilungen stehen in einem derartigen Zusammenhang, daß aus jeder derselben alle übrigen abzuleiten sind.

A. Rhomboidische Systeme.

1. Bei der Herstellung von Fig. 1 ist ausgegangen von der Teilung nach kongruenten Dreiecken. Nimmt man in den abwechselnden Dreiecken homologe Punkte an und verbindet sie mit den Ecken, so bilden die Verbindungslinien eine Teilung nach parallelseitigen Sechsecken. Ihr entspricht ein rhomboidisches Einpunktsystem. Werden bei der angegebenen Konstruktion die homologen Punkte auf Dreiecksseiten angenommen, so entsteht die Teilung nach verschobenen Parallelogrammen und als Grenzfall die einfache Teilung nach Parallelogrammen oder das einfache Maschennetz.

Fig. 1. Fig. 2.



2. Aus diesem kann, wie aus Fig. 2 zu entnehmen ist, durch Aufteilen der abwechselnden Maschen das System des »paralleloidischen Sechsseits« abgeleitet werden. Das Mittelstück des Sechsseits ist ein Parallelogramm, dem an zwei Parallelseiten beliebige Dreiecke angesetzt sind, es hat also nur die eine Bedingung zu erfüllen, daß zwei seiner Seiten gleich und parallel sein müssen. Homologe Punkte bilden zwei ineinander gestellte rhomboidische Einpunktsysteme. Werden je zwei benachbarte Punkte zu einem 2-Punkt zusammengefaßt, was auf vier verschiedene Arten geschehen kann, so entsteht ein rhomboidisches 2-Punktsystem. Auf ebensoviel Arten kann man je zwei benachbarte Gebiete zu einem Bezirk mit $(4 + 3 \cdot 2)$ Seiten vereinigen. Die Bezirke können durch Schiebungen parallel den Seiten der rhomboidischen Einpunktsysteme zur Deckung gebracht werden. Führt man diese Schiebungen nur mit einem der Gebiete aus, so entstehen diesem kongruente Lücken. Diese lassen sich durch Drehung um 2-zählige Achsen ausfüllen, die in den Zentren der Bezirke, d. h. in den Mitten der vier nichtparallelen Seiten jedes Gebietes auf der Zeichnungsebene senkrecht stehen. Die genannten Mitten bilden das in Fig. 2 mit punktierten Linien eingezeichnete rhomboidische Gitter. Aus dem paralleloidischen Sechsseit kann ein parallelseitiges Sechseck und auf zwei verschiedene Arten ein Fünfseit

werden, ferner ein beliebiges Viereck, auf zwei verschiedene Arten ein Trapez, auf vier verschiedene Arten ein Parallelogramm, endlich auf zwei verschiedene Arten ein Dreieck.

B. Rhombische Systeme.

1. Wird das parallelseitige Sechseck von A derart verändert, daß es aus einem Rechteck und zwei an Gegenseiten angesetzten kongruenten gleichschenkligen Dreiecken besteht, so wird aus ihm das »symmetrisch-parallelseitige Sechseck«. Obwohl diese Teilung außer den rhombischen Schiebungen keine weiteren Deckbewegungen besitzt, soll sie zunächst als besonderes System aufgeführt werden. Homologe Punkte bilden ebenso wie bei den Sonderformen Rechteck und Rhombus ein rhombisches Einpunktsystem (die schwarzen Kreise von Fig. 3).

2. In den genannten Polygonen können zwei voneinander unabhängige, aufeinander senkrechtstehende Symmetrieachsen gezogen werden. Die eine teilt das Sechseck in zwei gleichschenklige Trapeze, die andere in zwei symmetrische Fünfseite mit zweimal zwei gleichen Seiten und rechten Winkeln an der dritten Seite. Beiden Planteilungen entspricht je ein rhombisches 2-Punktsystem. Unter dieser Nummer sollen die beiden Systeme aufgezählt werden, die nur zweizählige Drehachsen besitzen und besondere Fälle von A_2 darstellen. Bemerkenswert ist, daß ein weiteres System B_2 auch mit einem rechtwinkligen Dreieck aufzubauen, wobei das Dreieck zunächst zu einem Rechteck zu ergänzen ist. Die Rechtecke stehen in abwechselnden, um die halbe Rechteckseite verschobenen Reihen (Fig. 3).

3. Wenn die bei Nr. 2 genannten Symmetrieachsen Spuren von Spiegelebenen darstellen, so entstehen Planteilungen nach symmetrisch liegenden gleichschenkligen Trapezen oder symmetrischen Fünfseiten, denen rhombische 2-Punktsysteme mit Spiegelebenen zugeordnet sind.

Fig. 3.

Fig. 4.

4. Das gleichzeitige Auftreten beider Symmetrieachsen im symmetrisch parallelseitigen Sechseck ergibt eine Planteilung nach Trapezen mit zwei rechten Winkeln (Fig. 4). Soll mit einem solchen Gebiet der Bezirk aufgebaut werden, so kann dies durch Spiegelung an zwei aufeinander senkrechten Ebenen geschehen. Die Schiebungen bilden ein rhombisches Gitter.

Die nämlichen Deckbewegungen zeigt das zugeordnete rhombische 4-Punktsystem. Die Schnittlinien der Symmetrieebenen sind 2-zählige Drehachsen.

5. Aus dem symmetrisch-parallelseitigen Sechseck entsteht ein weiteres System mit neuen Eigenschaften, wenn die benachbarten Sechsecke durch Spiegelung zur Deckung zu bringen sind. Dabei entstehen Reihen von Gebieten, die durch Schiebung zur Deckung gebracht werden können. Die abwechselnden Reihen besitzen aber abwechselnde Spiegelebenen. Siehe Fig. 4. Je zwei durch Spiegelung ineinander übergehende Sechsecke bilden einen Bezirk mit rhomboidischen Schiebungen. Faßt man aber zwei solche durch eine Schiebung zur Deckung zu bringende Bezirke, also vier Sechsecke zu einem neuen Bezirke zusammen, so entsteht eine Teilung mit rhombischen Schiebungen. Dieser abwechselnden Teilung nach symmetrisch-parallelseitigen Sechsecken entspricht ein rhombisches (2·2)-Punktsystem mit abwechselnden Symmetrieebenen (die Sterne von Fig. 4). Es kann als aus zwei ineinandergestellten rhombischen 2-Punktsystemen bestehend angesehen werden. Sonderformen sind der Rhombus und das Rechteck.

Das System mit abwechselnden Spiegelebenen ist von Fedorow a. a. O. aufgestellt, aber nicht gezeichnet worden.

C. Rechteckige Systeme.

1. Das parallelseitige Seckseck kann auch so in ein Rechteck übergehen, daß die einfache Teilung nach Rechtecken entsteht, der das rechteckige Einpunktsystem zugeordnet ist.

2. Aus dem paralleloidischen Sechsseit A_2 wird ein symmetrisches Sechsseit mit einem Rechteck als Mittelstück und zwei an Parallelseiten angesetzten gleichschenkligen Dreiecken. Ihm entspricht ein rechteckiges 2-Punktsystem ohne Symmetrieebenen. Ein solches entsteht auch, wenn bei der Teilung nach Rechtecken parallele Diagonalen gezogen werden (Fig. 3). Endlich kann ein hierher gehöriges System aus gleichschenkligen Trapezen aufgebaut werden, bei denen die abwechselnden Reihen bis zur Mitte einer Grundlinie verschoben sind.

Fig. 5.

3. Die mit Kreisen umschlossenen Kreuze der Fig. 5 liegen in Parallelogrammen, denen ein rechteckiges 2-Punktsystem mit Spiegelebenen zugeordnet ist.

4. Werden bei der Teilung nach Rechtecken in jedem Rechteck beide Symmetrieachsen gezogen, so entsteht die 4-zählige Teilung nach Rechtecken, der das rechteckige 4-Punktsystem entspricht. Die Schnittlinien der aufeinander senkrecht stehenden Spiegelebenen sind 2-zählige Drehachsen. Der Bezirk kann durch eine Spiegelung und eine Drehung

um eine in der Spiegelebene liegende Achse aufgebaut werden, d. h. durch eine »2-zählige Spiegeldrehung«.

5. Die symmetrischen Sechsseite von C_2 können noch auf andere Art zu Bezirken vereinigt, wenn sie vor oder nach der Drehung um die 2-zählige Achse durch Spiegelung an einer durch die Symmetrieachse bestimmten Ebene so verändert werden, daß rechts und links vertauscht erscheint. Die homologen Punkte, die Halbmonde von Fig. 5, bilden jetzt ein rechtekiges 2-Punktsystem besonderer Art, ein deltoidisches System. Für ein solches ist noch kennzeichnend, daß der Bezirk auch durch Gleitspiegelung aufgebaut werden kann. Wird ein solches Sechseck durch eine auf der vorhergehenden Achsenrichtung senkrecht stehende Ebene gespiegelt, so führt im allgemeinen eine in schiefer Richtung ausgeführte Schiebung zur Deckung mit einem benachbarten Sechseck. Durch Verschieben der Spiegelebene gelingt es aber, die schiefe Richtung in eine zur Spiegelebene parallele zu verwandeln, also eine Gleitspiegelung auszuführen. Das symmetrische Sechsseit geht durch Verschwinden des Rechtecks in ein Deltoid und endlich in einen Rhombus über, oder das Rechteck kann allein übrig bleiben.

Durch Zerlegen der abwechselnden Dreiecke von Fig. 6 (die Teilung nach Dreiecken stellt einen besonderen Fall von A_2 dar) in je 3 Teildreiecke ergibt sich die abwechselnde Teilung nach paralleloidischen Sechsseiten besonderer Art, nach »antiparalleloidischen Sechsseiten«. Hier sind dem ein Parallelogramm darstellenden Mittelstück kongruente Dreiecke so aufgesetzt, daß sie durch Gleitspiegelung zur Deckung zu bringen sind. Die dabei zur Deckung kommenden Seiten sollen antiparallel genannt werden. Homologe Punkte bilden ein deltoidisches Einpunktsystem. Dieses System besitzt weder Spiegelebenen noch Drehachsen. Die sich zu einem Bezirk zusammensetzenden Gebiete lassen sich durch rechteckige Schiebungen zur Deckung bringen. Als besondere Fälle sind außer dem Parallogramm wieder das Deltoid und der Rhombus zu nennen.

Fig. 6.

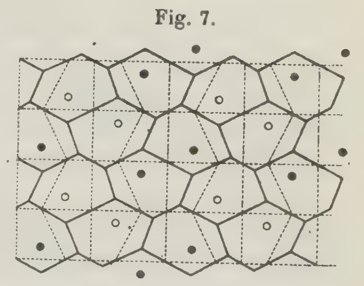
Wird aus dem Mittelstück ein Rechteck, so entsteht ein »symmetrisch antiparalleloidisches Sechsseit« bzw. ein Trapez oder Rechteck.

6. Das symmetrisch-antiparalleloidische Sechsseit läßt sich in zwei symmetrische Hälften teilen. Das Gebiet der neuen Planteilung ist ein Fünfeck, das sich aus einem Rechteck und einem Dreieck zusammensetzt, ein »rechteckiges Fünfseit«. Dieser Teilung ist ein deltoidisches 2-Punktsystem zugeordnet. Siehe die gefüllten Kreise von Fig. 4. Dort haben die Fünfecke eine Symmetrieachse, die hier wegfällt. Sonderformen sind das rechtwinklige Trapez und das Rechteck. Beliebige Trapeze, paarweise in sym-

metrische Lage gebracht, ergeben in ihren homologen Punkten ebenfalls das hierher gehörige Punktsystem.

7. Die gestrichelten Linien von Fig. 7 zeigen die Teilung nach rechtwinkligen Trapezen Fig. 4. Diese sind abwechslungsweise so aufgeteilt, daß jedes der geteilten Trapeze in zwei Vierecke und zwei Dreiecke zerlegt erscheint. Zwei Paare von Seiten des entstehenden sechseckigen Gebiets können durch Gleitspiegelung in bezug auf zwei aufeinander senkrecht stehende Achsen zur Deckung gebracht werden. Die Mitten der unpaarigen Seiten des »antiparallelseitigen Sechsecks« sind Zentren der Symmetrie für einen $(4+4+2)$-seitigen Bezirk, Spurpunkte 2-zähliger Drehachsen.

Fig. 7.



Die Bezirke liegen in abwechselnden Reihen, die durch Gleitspiegelung zur Deckung zu bringen sind. Die Spurpunkte der Drehachsen in der einen Reihe bilden die Ecken von Rechtecken, die durch die Spurpunkte der anderen Reihe zentriert sind. Soll das System durch Schiebungen aufgebaut werden, so ist ein größerer, aus vier Gebieten bestehender Bezirk herauszugreifen. Alle Eigenschaften dieser Planteilung gehen aus der Form des Gebietes hervor. Zu seiner Konstruktion sei noch bemerkt: Legt man über eine Seite eines Rechtecks ein Viereck nach außen und über die gegenüberliegende ein kongruentes Viereck nach innen, bei dem aber rechts und links vertauscht, d. h. das durch Gleitspiegelung mit dem ersten Viereck zur Deckung zu bringen ist, so bilden die den genannten Rechteckseiten gegenüberliegenden Vierecksseiten das eine Paar der antiparallelen Seiten. Die zwei noch fehlenden Ecken des Gebiets erhält man durch Verdoppelung der zwei noch nicht genannten Seiten des zuerst konstruierten Vierecks über die Eckpunkte des Rechtecks hinaus. Dem System des antiparallelseitigen Sechsecks ist das rechtekige $(2\cdot 2)$-Punktsystem zugeordnet. Das Sechseck kann in ein gleichschenkliges Trapez und dieses wieder in ein Rechteck übergehen.

Wird aus dem über einer Rechtecksseite konstruierten Viereck ein Dreieck, so geht das antiparallelseitige Sechseck in ein Viereck mit zwei gleichen Seiten über. Aus einem solchen lassen sich zwei verschiedene Planteilungen herstellen: einmal das System A_2 mit parallel gestellten Bezirken und dann das hierhergehörge, bei dem die Bezirke in paarweise abwechselnden Reihen liegen. Sonderformen sind Deltoid und Rhombus. Jetzt sind die Bezirke parallelseitige Sechsecke, bei denen in zwei gegenüberliegenden Eckpunkten gleiche Seiten zusammenstoßen, ein Sonderfall von Fig. 6. Werden aus diesen Sechsecken Parallelogramme, so entsteht die Teilung nach paarweise ein Knie bildenden Parallelogrammen oder Rechtecken.

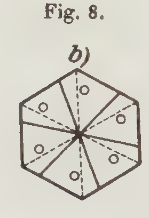
D. Hexagonale Systeme.

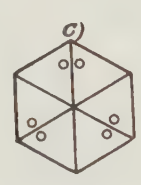
1. Die Teilung nach regulären Sechsseiten stellt einen besonderen Fall von A_1 dar. Ihr entspricht das trigonale Einpunktsystem, dessen Punkte die Eckpunkte von gleichseitigen Dreiecken bilden.

2a) Wird wie in Fig. 8a jedes reguläre Sechsseit durch Radien in drei kongruente Teile zerlegt, so müssen die Teilungslinien im einzelnen Sechseck parallel den entsprechenden Linien in den anderen sein, da sonst eine halbregelmäßige Teilung entstünde. Der so entstehenden Planteilung entspricht ein trigonales 3-Punktsystem. Das Gebiet ist ein $(2 + 3 \cdot 1)$-Seit mit drei Winkeln von 120°, ein hexagonales Fünfseit erster Art. Es kann so hergestellt werden, daß man in einem gleichseitigen Dreieck eine Ecktransversale zieht und die Teildreiecke um die anstoßenden Seiten des gleichseitigen Dreiecks umklappt.

Fig. 8.

a)

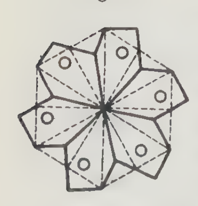




3a) Verlängert man die Teilungslinien über das Zentrum des regulären Sechsecks hinaus um sich selbst, so daß also aus den Radien Durchmesser werden (Fig. 8b), so wird das Sechseck in sechs Vierecke zerlegt. Es liegt jetzt eine regelmäßige Planteilung vor, deren Gebiet ein $(2 + 2 \cdot 1)$-Seit mit einem Winkel von 120° und dem gegenüberliegenden von 60°, ein hexagonales Viereck erster Art ist. Es besteht aus den Teildreiecken der vorigen Nummer. Dieser Teilung ist das trigonale 6-Punktsystem zugeordnet.

4. Gehen die Teilungslinien durch die Ecken des Sechsecks, so wird es in sechs gleichseitige Dreiecke zerlegt. Dieser Teilung entspricht entweder das trigonale $(3 \cdot 2)$-Punktsystem der Fig. 8c, oder ein trigonales 6-Punktsystem (3b), die kleinen Kreise von Fig. 9.

Fig. 9.



6. Werden die gleichseitigen Dreiecke wie in Fig. 9 halbiert, so ergibt sich eine Planteilung, deren Gebiet ein rechtwinkliges Dreieck mit den Winkeln 60 und 30°, das hexagonale rechtwinklige Dreieck ist. Ihr ist, entsprechend den zwölf Gebieten, aus denen sich der sechsseitige Bezirk zusammensetzt, das trigonale $(6 \cdot 2)$-Punktsystem zugeordnet.

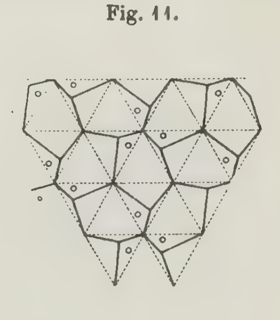
3c) Die abwechselnden Dreiecke lassen sich wie in Fig. 9 durch von einem Punkt im Innern ausgehende Gerade in je drei Stücke teilen. Das

neue Gebiet ist ein $(2 + 3 \cdot 1)$-Seit, ein hexagonales Fünfseit zweiter Art mit einem Winkel von 60° zwischen den gleichen Seiten und einem gegenüberliegenden von 120°. Konstruiert man über einer Seite eines beliebigen Dreiecks ein gleichseitiges Dreieck nach außen und über einer anderen ein gleichschenkliges Dreieck mit dem Winkel 120° an der Spitze, ebenfalls nach außen, so erhält man das Gebiet dieser Planteilung. Die Mitte der dritten Seite des ursprünglich angenommenen Dreiecks bildet mit den neuen Ecken ein hexagonales rechtwinkliges Dreieck, das Gebiet von D_6. Wird die Konstruktion über den Katheten eines rechwinkligen Dreiecks ausgeführt, so entsteht ein hexagonales Trapez. Homologe Punkte des Systems 3c bilden ein trigonales 6-Punktsystem.

5. Eine zweite Art von Aufteilung der abwechselnden hexagonalen Dreiecke stellt Fig. 10 dar. Sie zerfallen jetzt in je zwei Teildreiecke. Das Gebiet ist ein $(2+2 \cdot 1)$-Seit, ein hexagonales Viereck zweiter Art, in welchem

Fig. 10.

Fig. 11.



die gleichen Seiten Winkel von 120°, die anderen Winkel von 60° einschließen. Dieser Planteilung ist das hexagonale $(3 \cdot 2)$-Punktsystem zweiter Art zugeordnet. Das System erster Art Fig. 8c unterscheidet sich von dem zweiter Art dadurch, daß dort nicht wie hier die Verbindungslinien der Mittelpunkte der Bezirke zugleich die Spuren von Symmetrieebenen sind. Im besonderen Fall geht das Gebiet dieses Systems in ein hexagonales Deltoid über, das aus einem gleichseitigen und einem gleichschenkligen Dreieck mit dem Winkel 120° an der Spitze zusammengesetzt ist. Der Bezirk ist jetzt wie dort ein reguläres Sechseck, aber hier stehen die Symmetrieachsen senkrecht auf den Seiten.

2b) Aus der Teilung nach gleichseitigen Dreiecken ergibt sich eine weitere, wenn jedes der abwechselnden Dreiecke wie in Fig. 11 in je drei Teildreiecke zerfällt. Das Gebiet ist ein $(3 \cdot 2)$-Seit, bei dem in drei abwechselnden Eckpunkten gleiche Seiten unter Winkeln von 120° zusammenstoßen. Dieser Planteilung entspricht das trigonale 3-Punktsystem. Konstruiert man über den drei Seiten eines beliebigen Dreiecks als Grundlinien

gleichschenklige Dreiecke mit dem Winkel 120° an der Spitze, und zwar nach außen, so bilden die neuen Eckpunkte ein gleichseitiges Dreieck. Das entstandene (3 · 2)-Seit ist das Gebiet einer dreizähligen trigonalen Planteilung. Wenn bei der Konstruktion statt eines beliebigen ein gleichschenkliges Dreieck zugrund gelegt wird, so entsteht ein Fünfseit, das sich aus zwei symmetrischen Gebieten von D_5 zusammensetzt. Jetzt gelten nur die ausgefüllten Kreise von Fig. 10. Ein Dreieck mit einem Winkel von 120° liefert das Fünfseit erster Art Fig. 8a.

E. Quadratische Systeme.

1. Der einfachen quadratischen Teilung ist das quadratische Einpunktsystem zugeordnet.

2a) Wird jedes Quadrat durch den Quadratseiten parallel laufende Teilungslinien in vier kleinere zerlegt, so entsteht die vierzählige quadratische Teilung. Die kleinen Quadrate sind durch Drehungen um vierzählige Achsen zur Deckung zu bringen. Sie bilden zu je vieren einen Bezirk.

3. Das Quadrat wird durch seine vier Symmetrieachsen in acht rechtwinklig-gleichschenklige Dreiecke zerlegt. Da sich aus solchen Dreiecken noch ein anderes System aufbauen läßt, das einen besonderen Fall von A_2 darstellt, so soll das hierher gehörige »das vierzählige System des doppelten rechtwinklig gleichschenkligen Dreiecks« heißen. Ihm entspricht das quadratische (4 · 2)-Punktsystem.

2b) Werden im vorigen System die abwechselnden Dreiecke so aufgeteilt, daß homologe Punkte mit den Ecken verbunden sind (Fig. 12), wird also jedes dieser Dreiecke in drei Teildreiecke zerlegt, so entsteht das dem quadratischen 4-Punktsystem zugeordnete »vierzählige System des (2 · 2 + 1)-Seits«. Das fünfseitige Gebiet besteht aus einem beliebigen Dreieck und zwei mit der Hypotenuse angesetzten rechtwinklig-gleichschenkligen Dreiecken. Es soll das »rechtwinklig-gleichschenklige Fünfeck« genannt werden. Bei seiner Konstruktion können einspringende Winkel entstehen, welche die Herstellung einer aus kongruenten Gebieten bestehenden Planteilung nicht hindern. Doch sollen ja hier Gebiete mit einspringenden Winkeln außer acht gelassen werden.

2c) Wenn die abwechselnden Dreiecke von E_3 nur in je zwei Dreiecke zerlegt sind (die strichpunktierten Linien von Fig. 12), so ist das Gebiet ein »rechtwinkliges Trapez«, ein Trapez mit zwei rechten Winkeln, bei dem die Summe der Grundlinien gleich ihrem senkrechten Abstand, ein besonderer Fall des Gebietes von 2b. Aus diesem Trapez wird im Grenzfall ein Rechteck, das doppelt so lang ist als breit.

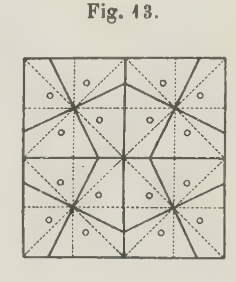
2d) Die abwechselnden Dreiecke von E_3 können noch auf eine andere Art durch Ecktransversalen in je zwei Dreiecke zerlegt werden, so daß wie

in Fig. 13 »rechtwinklig-gleichschenklige Vierecke« entstehen. Ein solches besteht aus einem rechtwinklig-gleichschenkligen Dreieck und einem beliebigen rechtwinkligen Dreieck mit gemeinschaftlicher Hypotenuse. Diese Planteilung kann aus der nach Quadraten so abgeleitet werden, daß jedes Quadrat durch zwei aufeinander senkrecht stehende Durchmesser in vier gleiche Teile zerlegt wird. Laufen die Teilungslinien der benachbarten Quadrate parallel, so entsteht das vierzählige System des rechtwinklig-gleichschenkligen Vierecks, dem das quadratische 4-Punktsystem zugeordnet ist. Besonderer Fall 2a.

4. Sind aber die Teilungslinien an den abwechselnden Quadraten spiegelbildlich gleich (Fig. 13), so handelt es sich um ein System, bei dem vier dieser Quadrate durch zwei aufeinander senkrecht stehende Symmetrieebenen zu einem Bezirk zu vereinigen sind. Es ist das 4 · 4-zählige System des rechtwinklig gleichschenkligen Trapezes, dem das quadratische 4 · 4-Punktsystem entspricht. Ein Sonderfall ist wiederum das System 2a.

Fig. 12.

Fig. 13.



Statt der Spiegelung an zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen kann nach der ersten Spiegelung eine Drehung von 180°, eine zweizählige Drehung, um die Mitte des Bezirks ausgeführt werden. Allgemein soll eine Spiegelung und eine Drehung um eine in der Spiegelebene liegende n-zählige Achse eine »n-zählige Spiegeldrehung« heißen.

Die regelmäßigen Punktsysteme sind von Sohnke[1]) aufgestellt und von mir auf eine andere Art abgeleitet und eingeteilt worden. Wir zählen zwei rhomboidische, fünf rhombische, sieben rechteckige, sechs trigonale und vier quadratische: zusammen 24 Punktsysteme. Sie gehen auf die von Fedorow a. a. O. angegebene Zahl 18 zurück, wenn die Einpunktsysteme B_1, C_1, D_1, E_1, die keine besonderen Symmetriemerkmale zeigen, als Sonderfälle von A_1, ferner B_2 und C_2 als solche von A_2 angesehen werden. Unter den Planteilungen sind solche mit gleichen Deckbewegungen, also denselben zugeordneten Punktsystemen, aber verschiedenen, nicht unmittelbar in-

1) Borchardts Journal für reine und angew. Mathematik 1874, 77.

einander überzuführenden Polygonen; bei B_2 sind es 3, bei B_3 2, C_2 3, C_5 2, C_6 2 und D_3 2. Es erscheint notwendig, sie als besondere Teilungen aufzufassen, deren es nach der Zusammenstellung (S. 489) 32 gibt. Ihre Zahl muß noch erheblich vermehrt werden, wenn es sich um die Frage handelt, auf wieviel verschiedene Arten jedes der angeführten Gebiete zum Aufbau einer regelmäßigen Planteilung zu verwenden sei. Die Lösung dieser Aufgabe und damit eine eingehendere Begründung der Lehre von den regelmäßigen Planteilungen möge einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Die Anzahl der Gebiete mit allen Sonderformen ist 43, die Zahl der in der Tabelle angeführten Stammformen 25. Wenn nur die Form der Gebiete in Betracht gezogen wird, so ist das paralleloidische Sechsseit die Grundform, aus der alle anderen als Sonderformen folgen, ausgenommen das antiparallelseitige Sechsseck, das (3·2)-Seit, ein hexagonales Fünfseit (2. Art) und das rechtwinklig-gleichschenklige Fünfeck. Durch jede dieser fünf Grundformen ist immer nur eine einzige Planteilung bestimmt.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

		Die Gebiete.	Die zum Aufbau der Bezirke notwendigen Operationen.	Die zugeordneten Punktsysteme.
Rhomboidische Systeme	A_1	Das parallelseitige Sechseck	—	Rhomboidisches 1-Punktsystem
	A_2	Das paralleloidische Sechsseit	2-zählige Drehung	Rhomboidisches 2-Punktsystem
Rhombische Systeme	B_1	Das symmetrisch-parallelseit. Sechseck	—	Rhombisches 1-Punktsystem
	B_2	Das rechtwinklige Dreieck Das gleichschenklige Trapez Das symmetrische Fünfseit	2-zählige Drehung	Rhombisches 2-Punktsystem ohne Spiegelebenen
	B_3	Gleichschenkliges Trapez Symmetrisches Fünfseit	Spiegelung	Rhomb. 2-Punktsystem mit Spiegelebenen
	B_4	Das rechtwinklige Trapez	2-zählige Spiegeldrehung	Rhombisches 4-Punktsystem
	B_5	Symmetrisch-parallelseitiges Sechseck	Spiegelung und Schiebung	Rhombisches (2 · 2)-Punktsystem
Rechteckige Systeme	C_1	Das Rechteck	—	Rechteckiges 1-Punktsystem
	C_2	Rechtwinkliges Dreieck Gleichschenkliges Trapez Symmetrisches Sechsseit	2-zählige Drehung	Rechteck. 2-Punktsyst. ohne Spiegelebenen
	C_3	Das Parallelogramm	Spiegelung	Rechteck. 2-Punktsyst. mit Spiegelebenen
	C_4	Das Rechteck	2-zählige Spiegeldrehung	Rechteckiges 4-Punktsystem
	C_5	Symmetrisches Sechsseit Antiparalleloidisches Sechsseit	Gleitspiegelung	Deltoidisches 1-Punktsystem
	C_6	Trapez Rechteckiges Fünfseit	Spiegelung und Gleitspiegelung	Deltoidisches 2-Punktsystem
	C_7	Antiparallelseitiges Sechseck	2-zählige Drehung und Gleitspiegelung	Rechteckiges (2 · 2)-Punktsystem
Hexagonale Systeme	D_1	Das reguläre Sechseck	—	Trigonales 1-Punktsystem
	D_2	Das (3 · 2)-Seit	3-zählige Drehung	Trigonales 3-Punktsystem
	D_3	Hexagonales Fünfseit 2. Art Hexagonales Viereck 1. Art	6-zählige Drehung	Trigonales 6-Punktsystem
	D_4	Das gleichseitige Dreieck	3-zählige Spiegeldrehung 1. Art	Trigonales (3 · 2)-Punktsystem 1. Art
	D_5	Hexagonales Viereck 2. Art	3-zählige Spiegeldrehung 2. Art	Trigonales (3 · 2)-Punktsystem 2. Art
	D_6	Hexagonales rechtwinkliges Dreieck	6-zählige Spiegeldrehung	Trigonales (6 · 2)-Punktsystem
Quadratische Systeme	E_1	Das Quadrat	—	Quadratisches 1-Punktsystem
	E_2	Rechtwinklig-gleichschenklig. Fünfeck	4-zählige Drehung	Quadratisches 4-Punktsystem
	E_3	Rechtwinklig-gleichschenkliges Dreieck	4-zählige Spiegeldrehung	Quadratisches (4 · 2)-Punktsystem
	E_4	Rechtwinklig-gleichschenkliges Viereck	4-zählige Drehung u. 2-zähl. Spiegeldrehung	Quadratisches (4 · 4)-Punktsystem

XXVII. Kristallisation und Morphologie des rhombischen Schwefels.

Von

Paul Niggli in Zürich.

(Mit 3 Textfiguren.)

Unter der großen Zahl der kristallmorphologischen Arbeiten finden sich nur vereinzelt solche, die versuchen, für eine Kristallart die Grundgesetze der natürlichen Formenentwicklung abzuleiten. Es ist einer der großen Verdienste P. v. Groths, derartigen Untersuchungen in der »Zeitschrift für Kristallographie« Aufnahme gewährt zu haben, es sei nur an die Arbeiten von E. v. Fedorow, V. Goldschmidt und seinen Schülern erinnert. Aber nicht nur das; durch die sorgfältigen Referate über kristallographische Arbeiten, die in anderen Zeitschriften erschienen sind, ist uns ermöglicht worden, statistische Untersuchungen durchzuführen. Die »Zeitschrift für Kristallographie« unter der Redaktion von P. v. Groth stand in ihrer Art einzig da; ohne sie würden die kristallmorphologischen Vergleiche viel mühsamer sein; eine Unmenge von Arbeit ist durch die Arbeit eines einzelnen den anderen erspart worden.

Wenn in der letzten Zeit derartige Originalmitteilungen in der »Zeitschrift für Kristallographie« etwas in den Hintergrund getreten sind, so ist das begreiflich. Die Kristallstrukturlehre hat sich ihren, dem Stand der experimentellen Forschungen entsprechenden Platz endgültig erobert. Aber es liegt dem neuen Herausgeber der Zeitschrift fern, deshalb den rein phänomenologisch-morphologischen Untersuchungen weniger Raum zu gewähren. Im Gegenteil! Zu keiner Zeit ist das Bedürfnis nach eingehender Kenntnis der äußeren morphologischen Verhältnisse ein so großes gewesen wie heute. Wollen wir die Struktur mit den Wachstumseigenschaften in Beziehung setzen, so müssen wir nicht nur über die innerstrukturellen, sondern auch über die äußerlich morphologischen Gesetzmäßigkeiten völlig orientiert sein. Und da ist leider zu konstatieren, daß die Lehr- und Handbücher uns meistens gänzlich im Stich lassen. Es gibt kein Buch, das über die er-

kennbaren morphologischen Gesetze, welche die einzelnen Kristallarten charakterisieren, unmittelbar Aufschluß gibt.

Als Beiträge zu einer solchen Kristallmorphologie mögen die zwei nachfolgenden Arbeiten angesehen werden. Mein Assistent Herr Dr. R. Parker hat in gründlicher Weise die TiO_2-Mineralien untersucht, er berichtet zunächst über die Formenentwicklung am Anatas. Hier gelingt es, wie die Fortsetzung der Arbeit zeigen wird, Struktur und Morphologie in engste Beziehung zu setzen. Der Anatas stellt einen unter den Mineralien sehr verbreiteten Typus dar. Den Kristallographen ist wohlbekannt, daß in mancher Beziehung der rhombische Schwefel große Analogie mit ihm aufweist. Und doch zeigt die nähere Untersuchung, daß bei aller Verwandtschaft der niedriger symmetrische Schwefel eine viel einfachere Morphologie besitzt. Ja, die nachstehenden Ausführungen werden dartun, daß seine Formentwicklung so einfachen und klaren Gesetzen unterworfen ist, daß dieses Mineral als Schulbeispiel für gesetzmäßige zonale Entwicklung dienen kann.

Viele der zur Untersuchung benutzten Arbeiten sind in der »Zeitschrift für Kristallographie« selbst erschienen, fast alle mit Ausnahme der ältesten und neuesten sind darin referiert.

Auf die neuen wichtigen Arbeiten sei hier hingewiesen.

R. Köchlin (Tsch. Min. Petr. Mitt. Bd. 35, 1921, S. 3) beschrieb Schwefel aus den Eisenerzlagerstätten Ljubija bei Prijedor in Bosnien. Siderit, nebst Brauneisen, Goethit, Turgit und Hämatit ist Haupterz. Bleiglanz, Pyrit, Kupferkies und Quarz finden sich außerdem in der Erzmasse. Schwefel, Cerussit, Anglesit, Leadhillit und Pyromorphit entstammen der Zersetzungszone.

Auf zersetztem Bleiglanz befindliche Schwefelkristalle bilden nicht über 2 mm große gelbgrünliche, flächenreiche Kristalle. 12 Formen *c, a, m, v, n, e, t, s, y, p, γ, x* (in der auch im folgenden benutzten Bezeichnungsweise) wurden an einem Kristall konstatiert, fast entsprechend einer Kombination, wie sie Scacchi von der Solfatara bei Pozzuoli angegeben hat. Der Schwefel sitzt in kleinen Höhlungen im Bleiglanz, die teilweise von ockrigem Roteisen, teilweise von Anglesitkriställchen ausgekleidet sind. Eine Winkeltabelle findet sich im Original.

Über auf zersetztem Antimonit sitzenden Schwefel von Selva bei Casal di Pari (Grosseto) berichtete E. Quercigh in Atti Reale Acc. Lincei 1915, Vol. XXIV, S. 73—77.

Beobachtet wurden folgende Formen:
a(100), *b*(010), *c*(001), *m*(110), *ω*(117), *t*(115), *o*(114), *s*(113), *y*(112), *p*(111), *γ*(331), *β*(315), *r*(311), *q*(131), *x*(133), *ϰ*(135), *n*(011), *v*(013), *e*(101), *u*(103), ferner ? *ψ*(119). Der Habitus der Kristalle ist kugelig oder tafelig nach *c*. Mit Ausnahme von *ω*, *ϰ* und *ψ* sind immer alle Formen zugegen. In der Zone [110] sind die bestentwickelten Flächen immer die der Formen *p*, *γ* und *m*. Manchmal ist auch *t* gut ausgebildet. {100} ist manchmal ziemlich groß, {010} variabel. *e* ist häufig groß, während *n*, *u* und *v* immer klein bleiben. *r* dominiert über *β*. *q* ist neben *c* immer eine der bestentwickelten Formen. Zwei Kopfbilder, eines der Gesamtkombination und eines der Kombination *a*, *b*, *c*, *m*, *ω*, *t*, *s*, *y*, *p*, *γ*, *β*, *r*, *q*, *x*, *ϰ*, *n*, *v*, *e*, *u* illustrieren den Aufsatz. Die gemessenen, tabellarisch zusammengestellten Winkelwerte stimmen mit dem Kokscharowschen Achsen-

verhältnis gut überein. Ein Vergleich mit anderen Schwefelvorkommnissen auf zersetztem Antimonit (Mazedonien, Cetine di Cotorniano Italien, unbek. Fundort Eakle) zeigt, daß ähnliche Formentwicklungen vorhanden sind.

In den gleichen Atti (S. 622—625) beschreibt C. Perrier Schwefelkristalle von Zonda-(S. Juan), Argentinien. Unregelmäßige Gruppen von Kristallen sitzen auf sandiger Gesteinsmasse. Auch diese dem Turiner Institut entstammenden Kristalle sind flächenreich. 24 Formen wurden konstatiert. Alle von Casal di Pari sind vorhanden (inklusive ψ), außerdem $\delta(221)$, $\varepsilon(551)$, $\alpha(313)$. Folgende Kombinationen wurden notiert:

1) $c, \psi, \omega, t, o, s, y, p, \gamma, m, v, n, \beta, r$.
2) $c, t, o, s, y, p, \delta, \gamma, m, v, n, b, \beta, \alpha, r$.
3) $c, \psi, \omega, t, o, s, y, p, v, n, b, z, x, q, a, u, e, \alpha$.
4) $c, \psi, \omega, t, o, s, y, p, \varepsilon, m, a, u, e, \beta, \alpha, r$.
5) $c, \psi, \omega, t, o, s, y, p, v, n, b, z, x, q, u, e, a, \beta, \alpha, r$.
6) $c, \omega, t, s, y, p, \gamma, m, v, n, b, z, x, q, u, e, \beta$.
7) $c, \psi, \omega, t, o, s, y, p, z, x, u, e, \beta$.
8) $c, t, s, p, v, n, b, z, x, q$ (Bruchstück.)

Der Habitus ähnelt dem der Kristalle von Saba (Kopffigur). c ist immer zugegen, a nur einmal in kleiner Ausbildung, b ist wieder häufiger. Die Bipyramiden t, s, p fehlen nie, s und p sind meist besser entwickelt als t. γ, δ und ε sind da, wo sie auftreten, außerordentlich schmal. β und r dominieren im allgemeinen über α. Die Bipyramiden x, q, z sind meist gut ausgebildet. Die Winkelmessungen (Tabelle) stimmen mit dem Kokscharowschen Verhältnis $a:b:c = 0{,}81309:1:1{,}90339$ gut überein. Das Vorkommen ist interessant, weil es sich um flächenreiche Kristalle handelt, die offenbar nicht von einer direkten Zersetzung von Sulfiden abgeleitet werden können.

In den Beiträgen zu Schwedens Mineralogie hat G. Flink (Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, Bd. 3, Nr. 11 [1908]) Schwefel von Gunilstorp beschrieben mit folgenden zwei Kombinationen:

1) m, p, t.
2) m, p, s, t, n.

Über einen ungewöhnlichen künstlichen Schwefelkristall berichtete F. Russel Bichowsky in »Journ. of the Washington Ac. of Sc.« Vol. 9 (1919), S. 126—131.

Er entstand bei der Mischung einer heißen Lösung von Ammoniumpolysulfiden in Alkohol mit einem Gemisch von Benzonitril, Hydroxylamin-Hydrochlorid und Äther. Die Figur ist auf S. 509 als Fig. L reproduziert und gibt über das Aussehen dieses an Vertikalprismen relativ reichen Kristalles Auskunft. Der Kristall war ungefähr 6 mm lang und wog 0,27 Gramm. Beobachtet wurden folgende Flächen: $c, b, a, e, m, v, n, s, y, p, \gamma, r, \zeta, q, k, h, \lambda, \varrho$. Davon sind neu $\zeta = (211)$ und $\varrho = (310)$.

∢	Beob:	Berechnet:
(010):(130)	22° 18′	22° 16′
(010):(120)	31 33	31 34
(010):(210)	67 51	67 51
(010):(310)	74 48	74 49
(011):(211)	65 30	65 19

Achsenverhältnis 0,8138 : 1 : 1,9055.

Verfasser gibt eine vollständige Winkeltabelle. Es seien hier nur die Werte der in Goldschmidts Winkeltabelle[1]) nicht vermerkten Formen angeführt:

Miller	φ	ϱ	Miller	φ	ϱ	Miller	φ	ϱ
ξ(043)	0° 00′	72° 38′	h(130)	22° 16′	90° 00′	μ(319)	74° 49′	38° 58′
π(102)	90 00	49 30	Δ(155)	13 48	63 30	f(335)	50 51	61 06
i(116)	50 51	26 42	ν(227)	50 51	40 47	g(337)	50 51	52 18
(1.1.11)?	50 51	15 21	(229)?	50 51	33 51	(3.3.16)?	50 51	29 39
(1.1.14)?	50 51	12 10	φ(305)	90 00	54 33			
(1.1.17)?	50 51	10 04	ϱ(310)	74 49	90 00			

Bichowsky stellte alle bis jetzt bekannten Formen des Schwefels in dieser Tabelle zusammen und zeichnete eine Gesamtprojektion.

Die letztere Arbeit enthält auch eine Statistik der Formenhäufigkeit, jedoch ohne nähere Angabe des Vorgehens. Es steht nur folgendes: »number of times reported in literature examined«. Das mag Veranlassung geben, einer näheren Präzisierung solcher Untersuchungen das Wort zu reden. Um über die Wichtigkeit einzelner Formen oder Kombinationen Aufschluß zu erlangen, können verschiedene Wege eingeschlagen werden, und im allgemeinen wird nur bei Berücksichtigung aller Vergleichsmöglichkeiten ein richtiges Gesamtbild resultieren.

1. Die reelle Häufigkeitszahl für eine Form wird bestimmt durch Untersuchung aller Individuen einer Kristallart. Die Zahl gibt dann an, in wie vielen von 100 oder 1000 Fällen die Form beobachtet wurde. Eine Gesamtstatistik dieser Art ist jedoch für verbreitete Mineralien unmöglich. Indessen läßt sie sich annähernd für ein Vorkommnis, dessen Ausbeute in wenige Sammlungen eingegangen ist, durchführen. Erinnert sei an die Statistik der Scheelitformen von Traversella, die F. Zambonini durchgeführt hat. (Siehe Referat, Zeitschr. f. Krist., Bd. 44, 626.) Bei Untersuchungen dieser Art kommt das Überwiegen weniger Formen in der Mineralgestaltung recht eindringlich zum Ausdruck.

2. Nicht minder wichtig scheint mir indessen ein anderer Vergleich. Ein wohldefinierter Fundort entspricht im großen einem gewissen Komplex von Bedingungen. Es ist nun offenbar von Interesse zu sehen, ob eine Form ganz lokalen Einflüssen ihre Existenz verdankt, oder ob sie sich auch unter etwas verschiedenen Bedingungen, d. h. an verschiedenen Fundorten, einstellt. Wir untersuchen somit, an wie vielen verschiedenen, gut beschriebenen Fundorten eine Form auftritt. Die erhaltenen Zahlen dürfen wir nicht mit der reellen Häufigkeit verwechseln, sie haben eine ganz andere Bedeutung. Sie geben eher Auskunft über das Beharrende in der Mannigfaltigkeit. Der Ausdruck Fundortspersistenz scheint mir daher am Platze zu sein. Immer wieder auftretende, wenn auch einem Fundort an sich untergeordnete

1) Dort steht versehentlich für Flächen der Zone [130] $\varphi = 74°39'$ statt $74°49'$.

Formen erhalten erhöhte Bedeutung, wie das für die Parallellisierung mit der Struktur der Fall sein soll.

3. In gleicher Weise läßt sich eine Kombinationspersistenz berechnen. Die verschiedenartigen Kombinationen sind Untersuchungsobjekt. Man will feststellen, in wie vielen verschiedenen Verbandsverhältnissen eine Form konstatiert wurde. Ein gewisses Beharrungsvermögen wird somit auch hier festgestellt, so daß sich die Bezeichnung von selbst erklärt. Jeder Kombinationstypus wird nur einmal gezählt, gleichgültig, ob er vielerorts beobachtet wurde. Mit reeller Häufigkeit hat somit die Kombinationspersistenz direkt an sich nichts zu tun. Indessen ist es wichtig, die Kombinationspersistenzen weiter zu verarbeiten, etwa so wie in den nachfolgenden zwei Arbeiten dargetan werden soll. Auch läßt sich über die Häufigkeit im Auftreten der Kombinationen eine gesonderte Statistik durchführen.

Von der V. Goldschmidtschen Schule sind diese verschiedenen Arten statistischer Untersuchungen nicht scharf auseinandergehalten worden. Es wurden alle jemals vermerkten Kombinationen aufgeschrieben und aus deren Summen die Relativzahlen für die einzelnen Formen bestimmt. Häufig auftretende Kombinationen figurieren in den Tabellen mehrmals, manchmal bis 30 oder 40 mal. Die Persistenzwerte werden in Richtung gegen die Häufigkeitswerte korrigiert, jedoch unvollständig. Mir scheint die getrennte Berechnung eindeutiger und klarer zu sein. Dabei leisten natürlich Darstellungen wie etwa die von Hubrecht (diese Zeitschr. Bd. 40, 177) oder Hermann (Bd. 39, 464) außerordentlich gute Dienste. Aus solchen Sammlungen lassen sich leicht Fundortspersistenzen, Kombinationspersistenzen und relative Häufigkeiten im Auftreten der Kombinationen bestimmen. Es braucht somit lediglich das in erster Anlage so zusammengestellte Material nach den verschiedenen Gesichtspunkten gesichtet zu werden. Von Schwefel existiert nun allerdings meines Wissens keine derartige Untersuchung. Sie mußte neu geschaffen werden.

Im ganzen sind von Schwefel bis heute 50 Formen bekannt geworden, von denen 4 fraglich sind. Zunächst ist zu untersuchen, wie sich diese Formen auf die einzelnen Fundorte verteilen. Den Fundorten gleichzustellen sind künstliche Bildungen unter verschiedenen Bedingungen. Naturgemäß kann jede derartige Untersuchung nur provisorischen Charakter besitzen. Von vielen, ja den meisten Fundorten sind lediglich allgemeine Angaben vorhanden, sie alle fallen außer Betracht. Dadurch werden insbesondere die häufigsten Formen benachteiligt, indem von den Fundorten mit selteneren Formentwicklungen relativ mehr Daten vorliegen. Keine der Lagerstätten mit Ausnahme etwa der des Vesuv ist indessen erschöpfend untersucht. Es ist daher wahrscheinlich, daß genauere Bearbeitung den Formenreichtum an den schon bekannten Orten erhöhen würde. Weiterhin ist selbstverständlich, daß einer noch so sorgfältigen statistischen Unter-

suchung einzelne Daten entgehen können; die Angabe der berücksichtigten Fundorte wird den Fachgenossen zeigen, inwiefern dies geschehen ist.

Die nachstehende Tabelle enthält die Zusammenstellung von 74 Fundorten (inklusive künstliche Bildungen), es handelt sich somit um ein nur relativ reichhaltiges Material, immerhin so, daß den Schlußfolgerungen (unter den oben genannten Kautelen) Vertrauen geschenkt werden darf.

Wir wollen die (auf- oder abgerundete) Zahl, die angibt, in wie vielen von 100 Fundorten eine Form vertreten ist, die Fundortspersistenz F nennen. Die Untersuchung zeigt, daß von den 50 Formen nur 23 eine Fundortspersistenz F von über 10 besitzen. Die 27 restierenden Formen wollen wir individuelle nennen. Die 23 persistenteren Formen können wir weiter nach folgendem Schema unterteilen:

1. Fundortspersistent 1. Grades. Charakteristische Leitformen.

F	100	91	91	77
Indizes	111	001	113	011

2. Fundortspersistent 2. Grades. Charakteristische Nebenleitformen.

F	55	50	49	43	42
Indizes	110	115	101	112	010

3. Fundortspersistent 3. Grades. Charakteristische Spezialformen.

F	38	36	32	27	27
Indizes	013	133	131	135	103

4. Fundortspersistent 4. Grades. Charakteristische Ergänzungsformen.

F	24	24	20	19	18	15	15	13	13
Indizes	100	331	117	311	114	313	221	119	315

Dazu kommen folgende nach Zonen geordneten individuellen Formen:

Zone [110]: 335 ($F = 5$), 551 ($F = 4$), 337, 116 (zweimal beobachtet), 553, 227, 229, 3.3.16, 1.1.11, 1.1.14, 1.1.17 (alle nur je einmal beobachtet).

Zone [100]: 031 (zweimal beobachtet), 023 und 043 je einmal beobachtet.

Zone [010]: 305, 201, 102 je einmal beobachtet.

Zone [310]: 130 (zweimal beobachtet).

Zone [130]: 319 und 310 je einmal beobachtet.

Zone [210] und [120]: 122 ($F = 4$), 120 (zweimal beobachtet), 211 und 210 je einmal beobachtet.

Ferner: 155 (zweimal beobachtet), 151 einmal beobachtet, 344 einmal beobachtet.

Wir haben vorerst zu versuchen, aus den Formen der Persistenz 1—4 die wichtigsten Zonen des Schwefels abzuleiten.

Fundortstabelle der Forme

Fundort	Autor	111 p	001 c	113 s	011 n	110 m	115 t	101 e	112 y	010 b	013 v	133 x	131 q	135 z	103 u	100 a	331 γ	117 ω	114 o	311 r	313 α	315 β	221 δ	119 ψ	Übrige Formen: $335 = f$, $551 = \varepsilon$, $122 = x$, $120 = k$, $377 = g$, $116 = i$, $155 = \Lambda$, $031 = \Theta$, $130 = h$, $023 = w$, $043 = \xi$, $102 = \pi$, $151 = F$, $210 = \lambda$, $211 = \zeta$, $227 = \nu$, $310 = \varrho$.
Schmelzfluß, künstlich		×																							
Puy de Dôme. vulkan.	Lacroix	×																							
See Lino, Nordcelebes. vulkan.	Frenzel	×																							
Siebenbürgen. Kalk	Baloje	×																							
Rippoldsau. *Cu*-Kies	Leonhard	×	×																						
Cap St. Elias, Krim	Popoff	×		×																					
Tscheleken	Schklarency	×		×																					
Beresowsk. Pyrit	Vernadskij	×	×	×																					
Ägypten. Cap Gimscheh	Hintze	×	×	×																					
Murcia, Spanien	Calderon	×	×	×																					
Grünberg, Schlesien. Braunk.	Traube	×	×	×																					
Dwienacz. Naphtha	Zepharovich	×	×	×																					
Midlothian. Haldenbrand	Shaw	×	×		×			×																	
Japan (allg.)	Wada	×	×	×						×															
Shirane, Japan. vulkan.	Jimbo	×	×	×		×																			
Bellisio, Italien	Bombicci	×	×	×	×																				
Gijk Salgan	Vernadskij	×	×	×	×																				
Aus Terpentinöl, künstlich		×	×	×	×																				
Aus Alkohol, künstlich		×	×	×	×																				
Strongoli, Calabrien	Millosevich	×	×	×	×																				
Tscharkowo	Schklarency	×	×	×	×																				
Truskawice	v. Foullon	×	×	×				×																	
Umkrist. Alkohol	Flink	×	×	×	×																				
Kertsch, Krim	Popoff	×	×	×	×																				
Lhota Kunstadt, Mähren	Slavik	×	×	×	×	×																			
Sükejewo, Kasan	Vernadskij	×	×	×	×	×																			
Ratibor, Rybnik	Lasaulx	×	×	×	×	×																			
Nebida, Sardinien. Bleiglanz.	Tacconi	×	×	×	×					×															
Argun	Vernadskij	×	×	×	×		×																		
Saint Boès, Pyren.	Lacroix	×	×	×	×			×																	
Lys, Saint Colonne	Lacroix	×	×	×	×			×																	
Bruchsal, Baden. Kalk	Beierle	×	×		×							×													

von rhombischem Schwefel.

Fundort	Autor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Sizilien	Hintze	×	×	×	×	×		×																	
Colusa, Calif. Trachyt	Groth	×	×	×	×	×		×																	
Swoszowice	Zepharovich	×	×	×	×		×				×													×	
Conil, Cadiz	Calderon, Busz	×	×	×	×	×		×																	
Romagna	Bombicci	×	×	×	×	×			×	×															
Susaki		×	×	×	×	×				×	×														
Miss. Bleiglanz	Kärnten	×	×	×	×		×		×	×			×												
Zielenzig. Braunkohle	Arzruni	×	×	×	×	×	×	×	×																
Poggio Orlando	Manasse	×	×	×	×		×	×		×						×									
Trépail	Lacroix	×	×	×	×		×		×		×	×													
Mte. Poni. Bleiglanz	Busz	×	×	×	×	×	×	×	×						×		×								
Union Bridge, Maryland. Bleiglz.	Williams	×	×	×		×	×		×														×		*f*
Oulx. Gips, Anhydrit	Colomba	×	×	×	×	×	×	×							×						×	×			
Solfatara	Scacchi	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×													
Malmes. Bleiglanz	Lacroix	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×													
Vesuv. vulkanan.	Zambonini	×	×	×	×	×	×			×	×	×	×	×											
Solfatara Yell. Park	Weed, Pirsson	×	×	×	×	×	×	×	×			×	×												*h*
Ouro Preto. Pyrit	Hussak	×	×	×		×	×		×			×	×	×				×	×						
Ljubja, Bosnien. Bleiglanz	Köchlin	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×					×								
Lama Burun	Vernadskij	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×						×						×		
Vulcano. vulkan.	Panichi	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×				×	×					
Auf Antimonit, unbekannt	Eakle	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×								
Rabbit Hollow (R. Hole)	Dana	×	×	×	×		×	×	×		×	×	?	×	×			×	×			×		×	
Lava, unbekannt	Fletcher	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×							
Oker	Brezina	×	×	×	×	×	×			×	×	×	×	×	×	×		×		×					{344}
Cetine di Cotorniana	Pelloux	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×					×	
Carrara	d'Achiardi, Manasse	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×			×	×	×		×				Θ
Künstlich	Bichowsky	×	×	×	×	×		×	×	×	×		×			×	×			×					*k*, *h*, ζ, λ, ϱ
Müsen. Bleiglanz	Busz	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×	×				
Milos	Busz	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×		×	×	×			
Schlaining. Antimon.	Schmidt	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×								*f*, *g*, {1.1.11}, {1.1.14}
Phenixville. Bleiglanz	Fletcher, Busz	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×	×	×	×		×		*k*
Casal di Pari. Ant.	Quercigh	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×		×	
Corphalie. Zinkbl.	Buttgenbach	×	×	×	×	×	×	×	×	×						×	×	×	×				×		*i*, *w*, {201}, π, ξ, ν, {229}, {3.3.16}
Roisdorf. Braunkohle	Busz	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×	×	×	×	×	×	*F*
Saba. vulkan.	Molengraaff	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		Θ
Bassick. Bleiglanz	Busz	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×			×			×	×	*f*, ε, *g*, {553}
Allchar, Rozdan	v. Foullon, Pellikan	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×	×	×	×	×	*x*
Zonda, Argentinien	Perrier	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	ε
Buggeru Malfidano	Millosevich	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	*x*, Λ, {305}, {319}
Kostaïnik. Ant.	Šimek	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	*f*, ε, *x*, *i*

Von den vier Leitformen des Schwefels gehören drei einer Zone an, das muß somit die Hauptzone sein; es ist [110]. Die vierte Form {011} läßt sich mit jeder der drei anderen Formen in zonalen Zusammenhang bringen, die Zonen [011], [100] und [211] resultieren. Welche davon die maßgebende ist, muß die weitere Untersuchung zeigen. Betrachten wir nämlich die charakteristischen Nebenleitformen, so sehen wir, daß von den fünfen drei in die Hauptzone [110] fallen, von den zwei anderen jedoch eine {010} in die Zone [100]. Die Zonen [011] und [211] werden noch nicht weiter ausgebaut, sie müssen somit zugunsten von [100] als zweitwichtigste Zone aufgegeben werden. Außerdem erscheint eine neue Form {101}, in Analogie werden wir schließen, daß sie [010] als drittwichtigste Zone hervorhebt. Bestätigt wird diese Vermutung durch die charakteristischen Spezialformen. {103} liegt in der Zone (001)/(101). Die Spezialform {013} erhöht anderseits die Bedeutung der Zone [100]. Die übrigen drei Formen des dritten Persistenzgrades liegen in keiner der bis jetzt gefundenen Zonen, sind jedoch tautozonal zueinander. Es ist die Zone [310], die zur viertwichtigsten Zone des Schwefels wird. Ja, es erhebt sich die Frage, ob diese Zone, da sie mit drei ziemlich persistenten Formen gleichzeitig einsetzt, nicht wichtiger als die [010]-Zone sei. Die charakteristischen Ergänzungsformen lassen sich nun folgendermaßen aufteilen: Fünf gehören der Hauptzone [110], eine der Zone [010] an. Es bleiben drei Formen übrig, die wiederum unter sich tautozonal sind. {311}, {313} und {315} charakterisieren die fünftwichtigste Zone [130].

Es ist ersichtlich, daß diese Art der Zonenbestimmung streng eindeutig genannt werden darf, was sonst leider von den meisten derartigen Untersuchungen nicht gilt. Daß dadurch das Wesen der zonalen Entwicklung an Schwefel wirklich erfaßt worden ist, zeigt die bereits vorgenommene Aufteilung der individuellen Formen. Von den 27 gehören 20 diesen Zonen an, von den übrigen 7 sind 6, wie wir später sehen werden, Zeugen der normalen Weiterentwicklung von der erhaltenen Grundlage aus.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes ({001} wird nur zur Hauptzone gerechnet):

Zone	Zahl der charakteristischen Formen	Zahl der individuellen Formen	Total von 50
Hauptzone [110]	11	11	22
I. Nebenzone [100]	3	3	6
II. Nebenzone [010]	3	3	6
III. Nebenzone [310]	3	1	4
IV. Nebenzone [130]	3	2	5
Übrige Zonen	0	7	7

Eine Darstellung, welche die Persistenzverhältnisse im einzelnen berücksichtigt, wird später erfolgen. Vorläufig ist ersichtlich, daß in bezug

auf Formenzahl die Hauptzone weit dominiert. Fast die Hälfte aller bekannten Formen gehört der Zone [110] an. Alle anderen abgeleiteten Zonen sind ihr gegenüber nur schwach besetzt. Das hat zur Folge, daß in einer Gesamtprojektion aller Formen, wobei neue zonale Beziehungen hervortreten, die Nebenzonen etwas in den Hintergrund gedrängt werden. Beispielsweise umfaßt die Zone [211] folgende Formen: {120}, {111}, {315}, {102}, {113}, {135}, {011}, {131}. Abgesehen von der bereits erfolgten Diskussion zeigt sofort die höhere Persistenz des {133} gegenüber {131} und {135}, daß [211] nicht eine eigentliche Entwicklungszone sein kann.

Das gleiche würde gelten für die Zone [011] usw. Man muß eben, wie das hier geschehen ist, aus den vielen zonalen Beziehungen formenreicher Kristallarten unter Berücksichtigung der Persistenz wenige oder eine als primäre herausgreifen, ohne sich durch das geometrische Schlußergebnis verwirren zu lassen.

Weitere Aufschlüsse über die Gesetze, die der Formentwicklung des Schwefels zugrunde liegen, ergeben sich durch die Untersuchung des Verhaltens bei zunehmender Komplikation[1]). Die größte Zahl der an einem Fundort beobachteten Formen ist 27. Über die Formenzahlen der einzelnen Lokalitäten gibt die Tabelle (S. 496/497) Auskunft. Sie ist im Sinne zunehmender Komplikation angelegt.

Die einzige selbständig, das heißt für sich auftretende Form ist {111}. Sie wird somit zur eigentlichen Grundform des Schwefels. Sie fehlt keinem Fundort. Sind von einem Fundorte nur zwei Formen bekannt, so handelt es sich um {111} und {001} oder {113}. Das zeigt, daß diese zwei Formen ungefähr gleichwichtig und unbedingt direkt nach {111} zu nennen sind. Sind drei oder mehr Formen beobachtet worden, so sind dann auch mit ganz wenigen Ausnahmen (Midlothian, »Swarsowize«, Bruchsal, Schweden) {111}, {001} und {113} zugegen. Die Ausnahmen entsprechen durchweg eigentümlichen Bildungen (z. B. Haldenbrand, Midlothian) oder nicht systematisch durchforschten Lagerstätten.

Mit ebenso wenigen Ausnahmen gesellt sich bei Vier- und Mehrformenzahl zu den drei genannten Formen {011}. Es kann etwa {110} oder {010} das primäre Prisma nach der a-Achse ersetzen, doch ist das höchst selten. Die fünftwichtigste Form {110} ist mit ziemlicher Konstanz vertreten, wenn die Formenzahl 6 und mehr beträgt. Sind acht oder mehr Formen vertreten, so fehlen auch {101}, {115} und {112} nur in wenigen Fällen. Die erstere wird etwa durch {103} (z. B. Oker und Ouro Preto) ersetzt, die zweite ist sehr beständig und die dritte kaum weniger. Handelt es sich um einen Formenreichtum von 11 oder mehr, so sind {010}, {013} und {133}

1) Komplikation hier in gewöhnlichem Sinne verstanden, nicht in der speziellen Form der V. Goldschmidtschen Darstellung.

in der Großzahl der Fälle vorhanden. Allein es zeigt sich bereits hier, daß mit {133} auch {131} und {135} gerne zusammengehen. (Vesuv, Solfatara Yellowstone Park, Ouro Preto). Das bestätigt die Wichtigkeit der Zone [310]. Sind mehr als 15 Formen zugegen, so ist diese Zone zumeist voll entwickelt, auch {103} fehlt dann nur selten. Die hübsche Ausnahme von Corphalie mit der dicht besetzten Zone [110] und den gut entwickelten ersten zwei Nebenzonen bestätigt nur die Regel. Sporadisch beginnt sich jetzt auch schon die Zone [130] geltend zu machen. Flächen aus dieser Zone fehlen nurmehr selten, sobald die Formenzahl über 18 beträgt. {100}, {117}, {114} und die wichtigste spitze Bipyramide {331} treten mit {311}, {313} und {315} hinzu. {221} als spitze und {119} als stumpfe Bipyramide sind konstante Begleiter, wenn die Formenzahl über 22 bzw. 23 beträgt, bei geringerer Formenzahl sind beide sehr selten.

Es ergibt sich daraus die höchst bemerkenswerte Tatsache, daß sich die Komplikation in der Hauptsache in einer ganz bestimmten Richtung auswirkt, indem dem Persistenzgrad entsprechend immer neue Formen zu den alten hinzutreten. Das ist an sich durchaus nicht selbstverständlich und würde etwa für Anatas keine Geltung besitzen. Es ist ja beispielsweise möglich, daß eine erhöhte Persistenzzahl resultiert, indem eine Form bei geringem und dann wieder bei sehr hohem Formenreichtum auftritt, aber den mittleren Gliedern fehlt.

Das Verhalten des Schwefels können wir nur so deuten, daß in Wirklichkeit eine einzige Ausbildungstendenz vorhanden ist, deren verschiedene Glieder durch zunehmende Komplikation aus der einfachsten oder durch Dekreszenz aus der allgemeinsten Ausbildungsmöglichkeit abzuleiten sind. Die Persistenzreihenfolge entspricht der Komplikationsfolge. Unsere Zonenableitung würde das gleiche Resultat ergeben haben, sofern wir gefragt hätten, in welcher Reihenfolge neue Zonen bei zunehmendem Formenreichtum zur Entwicklung gelangen. In der Tabelle zeigt eine kräftige immer mehr nach rechts ausweichende Linie an, wie sich das Feld der im großen konstant auftretenden Formen mit zunehmender Komplikation ausbreitet. Naturgemäß erhalten die nicht ganz fehlenden Ausnahmen von diesem Standpunkte eine erhöhte Bedeutung. Eine spezielle Diskussion der Abweichungen von der Regel könnte besonders wichtige Anhaltspunkte über Vikariieren einzelner Formen usw. geben. Allein die Fundortstabelle ist dazu nicht geeignet. Es können ja an einem Fundort unter schon ziemlich verschiedenen Bildungsbedingungen verschiedene Kombinationen auftreten. Der Gesamtformenreichtum ergibt dann ein falsches Bild. Er stellt die Summe geringerer Mannigfaltigkeit dar. Wir müssen daher versuchen, eine Vorstellung über die Natur der Einzelkombinationen zu erhalten. Das ist nun ein bedeutend schwierigeres Unternehmen. Die einzelnen Autoren haben nicht immer die reellen Kombinationstypen angegeben,

an denen die Formen gefunden wurden. Manche Kristalle waren auch Bruchstücke und lassen somit nicht bestimmen, welches die ganze Formenvergesellschaftung war. Auch wenn in den Originalarbeiten, die nicht immer zugänglich sind, die nötigen Daten vorlagen, sind sie von den Referenten hier und da nicht erwähnt worden. Immerhin ist es mir gelungen, 109 Kombinationen verschiedener Art zusammenzustellen. Sicherlich ist dieser erste Versuch, eine Tabelle der Schwefelkombinationen aufzustellen, weit davon entfernt, vollständig zu sein. Indessen ist alles Erreichbare mit berücksichtigt, und die erhaltene Zahl ist so groß, daß eine Diskussion gerechtfertigt erscheint. Wie sofort ersichtlich wird, sind die erkennbaren Gesetzmäßigkeiten derart klar hervortretend, daß mit Sicherheit auf nur geringfügige Änderungen bei Vergrößerung des Zahlenmateriales geschlossen werden kann.

Um das kombinatorische Verhalten der verschiedenen Formen zu erkennen, erweist es sich im allgemeinen als zweckmäßig, die Kombinationspersistenzwerte auszurechnen, d. h. festzustellen, wieviel mal eine Form in den verschiedenen Kombinationstypen auftritt. Man kann dann weiterhin Kombinationen herausgreifen und für sie als Ganzes Persistenzen berechnen. Für die Kristallisation des Schwefels ist dieses Verfahren zunächst nicht nötig. Die Diskussion der einzelnen Kombinationen gestattet ohne Benutzung eines großen Zahlenmaterials, unmittelbar die Gesetze abzuleiten. Das soll im folgenden geschehen. Vom Schwefel sind Kombinationen bekannt, die 1, 2, 3—24, ja einmal sogar 27 Formen umfassen. Die nähere Betrachtung zeigt, daß ganz andere Verhältnisse vorliegen als etwa bei Calcit und Anatas. Bei Anatas (s. die folg. Untersuchung von R. Parker) treten am häufigsten verschiedenartige Kombinationen zu vier Formen auf, die Mannigfaltigkeit ist für niedrigere und höhere Formenzahl eine geringere. Bei Schwefel läßt sich eine derartige Gesetzmäßigkeit nicht erkennen. Die Zahl verschiedener Kombinationen bei gleicher Formenzahl geht kaum über ein Dutzend hinaus und ist mit der Formenzahl wenig variabel. Das zeigt von neuem, daß nicht eigentlich verschiedene Kristallisationstypen, sondern nur verschiedene Entwicklungsstufen eines einheitlichen Typus vorliegen. Von der gewaltigen Fülle rein rechnerisch ableitbarer Kombinationen ist nur eine beschränkte Auswahl verwirklicht; das Auswahlsprinzip kennenzulernen, ist Zweck der nachfolgenden Betrachtung.

Die einzig selbständige Form ist die Bipyramide {111}.

Kombinationen von 2 Formen. Es scheinen fünf solcher Kombinationen bekannt zu sein, wobei {111} stets zugegen ist. Am häufigsten damit kombiniert sind die drei übrigen Leitformen: {001} z. B. Rippoldsau, {113} z. B. Krim, Saint Boès, {011} z. B. Vesuv. Romé de l'Isle und Haüy haben außerdem bereits die Kombination {111}, {100} und {111},

{110} angegeben. Drei dieser Kombinationen bestehen nur aus Formen, die der Hauptzone angehören, die zwei anderen enthalten je eine Fläche der Hauptzone und eine der ersten oder zweiten Nebenzone!

Kombinationen von 3 Formen. Auch hier scheint {111} immer zugegen zu sein, nur Leitformen und charakteristische Nebenleitformen treten auf. Die häufigste Dreierkombination ist {111}, {001}, {113}; alle Flächen gehören der Hauptzone an. Dasselbe gilt für die von Gunilstorp (Schweden) bekannt gewordene Kombination {110}, {111}, {115}. Von den drei Formen der übrigen fünf Dreierkombinationen sind zwei stets zu den Zonen [110] gehörig. Es sind {111} und {113}, wozu kommen {011}, sehr häufig, oder {101}, z. B. Saint Boès, Truskawice; oder es handelt sich um {111}, {001} mit {010} (angegeben von Japan) beziehungsweise {111}, {110} mit {101} (z. B. in bisphenoidischer Ausbildung von Kostaïnik).

Auch hier somit finden sich nur Flächen der Hauptzonen und der ersten oder zweiten Nebenzonen entwickelt.

Kombinationen von 4 Formen sind relativ häufig, 11 wurden notiert. Unter diesen befindet sich die verbreitetste {111}, {001}, {113}, {011}, bestehend aus den vier Leitformen. {113} kann (Angabe von Dufrénoy) durch {110} oder durch {101} (Midlothian, Häldenbrand) oder durch {010} (Poggio Orlando, bisphenoidische Entwicklung) ersetzt sein. Oder die ersten drei Formen der typischen Viererkombination sind zugegen, statt {011} tritt jedoch {110} (Japan, Shirane; spitz pyramidal) oder {101} (Saint Boès) oder {117} (Corphalie? Bruchstücke) oder {010} (?Japan) auf. In einem Falle scheint {111} zu fehlen, zu den drei übrigen Leitformen tritt dann {013} (Swarsowize = Swoszowice?, säulig nach (101)). Die Basis fehlt in sizilianischen Einzelindividuen von Zwillingen und ist durch {010} oder {115} ersetzt. Wiederum finden sich in diesen noch einfachen Kombinationen nur Formen der Hauptzonen und der ersten zwei Nebenzonen.

Kombinationen von 5 Formen. Es sind sieben verschiedenartige notiert worden, von denen fünf die vier Leitformen kombiniert mit einer Nebenleitform oder Spezialform aus den ersten drei Zonen erkennen lassen: {110} z. B. Sizilien, Lhota usw., {115} Girgenti Conil usw., {010} Nebida, Poggio Orlando, {103} Sizilien, {101} Saint Boès.

Statt der Basis tritt in Sala, Schweden, die stumpfe Bipyramide {115} neben {110} und den drei übrigen Leitformen auf. Eigentümlich ist die von Bruchsal angegebene Kombination mit {155} und {133} neben {111}, {001} und {011}. Abgesehen von dieser (unsicher bestimmten) ergibt sich immer noch die gleiche Gesetzmäßigkeit, die zwei oder drei wichtigsten Zonen sind allein vertreten.

Kombinationen von 6 Formen. In den acht hierhergehörigen Kombinationen ist die Hauptzone durch 2—6, die erste Nebenzone durch 0—2, die zweite Nebenzone durch 0—2 Formen vertreten. Ein einziges Beispiel zeigt eine kräftige Entwicklung (3 Formen) der dritten Nebenzone. Drei Kombinationen von Corphalie sind durch das Fehlen der Zone [100] ausgezeichnet bei sehr stark entwickelter Zone [110]. Gemeinsam ist diesen drei Kombinationen nur die Form {110}. {112}, {114}, {227}, {100} und {101} kommen in dem einen Fall, {111}, {113}, {115}, {223}, {3.3.16} bzw. {111}, {113},. {227}, {114}, {100} in den zwei anderen Fällen hinzu. Immer ist eine bereits vizinale und nur von hier bekannte Form zugegen. Man hat es daher dem Wesen nach mit Kombinationen von 5 Formen zu tun, bei mehr kontinuierlicher Entwicklung der Hauptzone. Die verbreitetste Sechserkombination ist unzweifelhaft {111}, {113}, {001}, {011}, {110} und {011} (z. B. Conil, Colusa). Bei Swoszowice tritt an Stelle von {101} die Form {119}, am Vesuv {115}, während in Sizilien statt des Prismas {110} das Pinakoid {010} erkennbar wird. Die Zone [010] ist gar nicht entwickelt in den Kristallen von der Lava unbekannter Herkunft, dafür tritt neben {111}, {001}, {013} die Zone [310] mit den drei Flächen {131}, {133}, {135} zum ersten Male auf.

Kombinationen von 7 Formen. Die drei mir bekannt gewordenen Fälle haben die vier Leitformen gemeinsam. In der Romagna tritt dazu {110}, {112}, {010}, vom Vesuv sind bekannt Kombinationen mit zusätzlichen {115}, {013} und {010}, also mit in beiden Fällen einfacher Entwicklung von Hauptzone und 1. Nebenzone. Bei Poggio Orlando indessen ist neben {115} die 2. Nebenzone durch {100} und {101} vertreten.

Kombinationen von 8 Formen. Nun beginnen spitzere Bipyramiden aufzutreten, auch fängt die Zone [310] an, sich durch eine Fläche zu vertreten unter Unterdrückung der Zone [010]. Allen acht Typen sind gemeinsam {111} und {113}. In fünf Fällen treten die Basis und gleichzeitig {112} und {115} hinzu. Die restierenden Formen dieser Typen sind dann {110}, {011}, {101} Zielenzig; {011}, {010}, {131} Miss.; {110}, {221}, {335} Maryland; {114}, {011}, {133} Carrara; {011}, {013}, {133} Trépail. Zwei anderen Kombinationen ist außer den genannten zwei Formen {010} und {011} gemeinsam, zu denen sich gesellen: {023}, {110}, {119}, {221} bei Corphalie und {013}, {112}, {331}, {101} an der von Eakle untersuchten Antimonitstufe. Ein anderer Kristall von Corphalie besitzt mit {110}, {114}, {116}, {221}, {229} neben {010} sehr stark entwickelte Hauptzone.

Kombinationen von 9 Formen. Den sechs mir bekannten hierhergehörigen Kombinationen sind gemeinsam {110}, {111}, {113}, {011}. Vier Kombinationen enthalten auch {010}. Dazu kommen: {112}, {023}, {100},

{101} Corphalie; {112}, {114}, {221}, {100} Corphalie; {115}, {100}, {101}, {201} Corphalie; {112}, {131}, {133}, {135} Lava unbekannter Fundort.

Man erkennt, wie verschiedene Bipyramiden der Hauptzone auftreten können und wie die Zone [010] durch [310] ersetzt sein kann. Den zwei übrigen Kombinationen gemeinsam sind außer den oben herausgeschriebenen vier Formen noch {115}, {001}, {133}. Am Vesuv kommen hinzu {013} und {135}, bei Phenixville indessen {117} und {313}, das heißt bereits eine Form der Zone [130].

Kombinationen von 10 Formen. Die vier Fälle enthalten alle die Formen: {111}, {113}, {115}, {011}. Die Basis ist nur dreimal vertreten in: Zonda (Bruchstück) mit weiterhin {010}, {013} und den drei Hauptflächen der Zone [310], ferner Monte Poni mit {110}, {331}, {112}, {101}, {103} und Trépail mit {110}, {112}, {010}, {013}, {133}. Die Kombination eines Bruchstückes von Schlaining lautet schließlich: die vier oben genannten gemeinsamen Formen, die drei Hauptformen der Zone [310] und {110}, {101}, {010}. Aus alledem ist deutlich erkennbar, daß sich die ersten zwei Nebenzonen auszubauen beginnen und die dritte Nebenzone anfängt, konstant entwickelt zu sein.

Kombinationen von 11 Formen. Acht Fälle sind bekannt. Allen gemeinsam sind die gleichen Formen wie bei den Zehnerkombinationen, außerdem {110}. Der Restbestandteil ist aus folgender Zusammensetzung ersichtlich:

Fundort	Hauptzone	1. Nebenzone	2. Nebenzone	3. Nebenzone
Ouro Preto	{112}, {114}, {117}, {001}	—	—	{131}, {133}, {135}
Carrara	{001}	{013}	{101}	{131}, {133}, {135}
Carrara	{331}, {117} {001}	{010}, {031}	—	{133}
Schlaining	{001}	{010}, {013}	{101}, {103}	{135}
des Malines	{112} {001}	{010}, {013}	{101}	{133}
Solfat. Y. Park	{112} {001}	—	{101}	{131}, {133}, {135}
Phenixville	{112}, {117}	—	{101}, {100}	{131}, {133}
Vesuv	{001}	{010}, {013}	—	{131}, {133}, {135}

Neben der ersten ({011}) ist somit die 3. Nebenzone immer entwickelt.

Kombinationen zu 12 und 13 Formen. Von den ersten sind vier, von den letzteren drei sicher bekannt. Allen sieben Fällen gemeinsam sind {111}, {113}, {115}, {001}. Vier Kombinationen enthalten zugleich {131}, {133}, {135}, {110}. Die Restformen sind {119} für Kostaïnik, {117} für Oker, {112} für Carrara und Müsen, {011} für Kostaïnik, Oker, Müsen, {010} für Kostaïnik, Oker, Carrara, {013} für Oker, Carrara, {101} für Kostaïnik, Carrara und Müsen, {103} für Müsen, {313} für Carrara und Müsen. Die Formen der drei anderen Kombinationen sind: {110}, {331}, {112}, {010}, {011}, {013}, {101}, {133} für Ljubija, {110}, {221}, {112}, {114}, {117}, {010}, {011}, {101} für Phenixville, {112}, {114}, {117}, {119}, {101}, {103}, {135}, {133}, {315} für Zonda.

Kombinationen zu 14, 15 und 16 Formen. Allen 13 hierhergehörigen Kombinationen sind nur {111} und {113} gemeinsam. Die restierenden Formen ergeben sich aus der nachfolgenden Tabelle:

	Rest	110	331	112	114	115	117	119	001	010	011	013	100	101	103	131	133	135
Kostaïnik				×	×	×	×			×	×	×		×	×	×	×	×
Kostaïnik	313			×				×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
Zonda	315 311	×	×	×	×	×	×	×	×		×	×						
Lava, unbekannt		×				×	×		×	×	×		×	×	×	×	×	×
Allchar		×	×	×		×		×	×	×	×	×	×	×	×			
Zonda	221, 315, 311, 313	×	×	×	×	×			×	×	×	×						
Müsen	313	×	×	×		×			×		×	×	×	×		×	×	×
Antimonit, unbekannt		×	×	×		×			×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Rabbit Hole Sp.	315			×	×	×	×	×	×		×	×		×	×	?	×	×
Oker	311, 344	×				×	×		×	×	×	×	×		×	×	×	×
Schlaining	337	×	×	×		×			×	×	×	×		×	×	×	×	×
Allchar		×		×		×		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Zonda	551, 315, 313, 311	×		×	×	×	×	×	×				×	×	×			

Man erkennt deutlich die gute Entwicklung der [110]-Zonen. Die ersten, zweiten und dritten Nebenzonen sind nur dann nicht immer gut entwickelt, wenn mehrere Flächen der [130]-Zone auftreten.

Kombinationen zu 17, 18 oder 19 Formen. Von den 13 derartigen Kombinationen sind die vier Leitformen, ferner {112}, {010}, {013}, {101}, {131} allen gemeinsam. Die Verteilung der übrigen Formen ist folgende:

	Rest	110	331	114	115	117	119	100	103	133	135	311	313	315
Zonda		×	×		×	×			×	×	×			×
Müsen		×			×	×		×		×	×	×	×	
Allchar		×	×		×		×	×	×	×	×			
Cetine di Cotorniano		×	×	×	×		×	×	×	×	×			
Casal di Pari		×	×		×	×			×	×	×			×
Zonda				×	×	×	×	×	×	×	×		×	
Milos		×			×			×	×	×	×	×	×	×
Künstlich (Bichowsky)	130, 120, 210, 211, 310	×	×					×				×		
Phenixville	(120)?	×		×	×	×		×		×	×	×		
Milos		×			×	×		×	×	×	×	×	×	×
Casal di Pari		×	×	×	×			×	×	×	×	×		×
Casal di Pari		×	×	×	×	×		×	×	×		×		×
Casal di Pari		×	×		×	×		×	×	×	×	×		×

Es sind jetzt außer der Hauptzone die ersten drei Nebenzonen immer gut entwickelt. Die Zone [130] läßt sich häufig erkennen. Bemerkenswert ist auch, daß {331} viel wichtiger als {119} geworden ist.

Kombinationen zu 20, 21, 22, 23 oder 27 Formen. Es sind neun derartig formenreiche Kristalle beschrieben worden. Allen gemeinsam sind: {001}, {111}, {112}, {113}, {115}, {010}, {011}, {013}, {100}, {103}, {101}, {131}, {133}, {135}, {311}, das heißt fünf Flächen der Hauptzone, je drei der ersten, zweiten und dritten Nebenzone und eine der vierten Nebenzone. Wichtige Flächen der Hauptzone können indessen durch andere der gleichen Zone ersetzt sein. Der Restbestandteil ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Rest	110	221	331	114	117	119	031	313	315	319
Zonda					×	×	×		×	×	
Casal di Pari		×		×	×	×				×	
Saba		×	×	×		×		×	×		
Bassick	335, 337	×	×	×			×				
Casal di Pari		×		×	×	×	×			×	
Kostaïnik		×		×	×	×	×		×	×	
Saba		×	×	×	×	×		×	×	×	
Bassick ? eine Kombination	335, 337 551, 553	×	×	×			×				
Malfidano	122, 155, 305	×	×	×	×	×	×		×	×	×

Diese Übersicht tut in überzeugender Weise dar, daß mit zunehmender Formenmannigfaltigkeit tatsächlich zuerst zur Hauptzone die ersten zwei Nebenzonen hinzukommen, daß dann weiterhin [130] sich zu entwickeln beginnt, wobei zunächst (wie auch bei [310]) die ersten zwei Nebenzonen etwas zurückgedrängt werden, um nachher (meist in voller Dreiflächenentwicklung) konstant zu bleiben. Schließlich tritt zu den vier Zonen die Zone [130] hinzu.

Im einzelnen erkennt man, daß die Basis innerhalb der Kombination einer Lagerstätte eher fehlt als etwa {113}, daß die spitzen Bipyramiden erst bei höherer Formenzahl Bedeutung erlangen, wobei zuerst {221}, nachher aber ganz deutlich {331} überwiegt.

Unter den Formen der Zone [310] tritt zuerst überwiegend {133} aus den Zonen [011] auf, später gleicht sich die Persistenz zugunsten von {131} und {135} aus. Die Betrachtung der Kombinationen zwingt uns somit zu den gleichen Schlußfolgerungen wie die Betrachtung der Persistenzen der Fundorte. Wäre die Beziehung vollständig erfüllt, daß mit zunehmendem Formenreichtum die Flächen in der Reihenfolge ihrer Persistenz sukzessive zu den alten hinzukommen, so müßten bei einfachen Kombinationen die wenig persistenten völlig fehlen, während den kompli-

zierteren Kombinationen die hochpersistenten Formen gemeinsam wären. Um zahlengemäß darzutun, daß die Regel weitgehend Gültigkeit hat, sind die Kombinationspersistenzwerte für die Gesamtheit (109 Kombinationen), für Kombinationen von 1—10 Formen (59 Kombinationen) und für 11—27 Formen (50 Kombinationen) berechnet und mit den Fundortspersistenzen verglichen worden. (Tabelle.) Die Anordnung der 24 wichtigsten Formen geschieht nach Zonen und innerhalb der Zonen nach der Fundortspersistenz.

	111	113	001	110	115	112	331	117	114	221	119	335
Fundortspersistenz F	100	91	91	55	50	43	24	20	18	15	13	5
Kombinationspersistenz P	98	87	77	64	63	50	24	27	22	10	17	3
Kombinationen 1—10 Formen P_{1-10}	97	76	61	44	35	22	3	3	9	7	3	2
Kombinationen 11—27 Formen P_{11-27}	100	100	96	88	96	84	48	54	38	14	34	4

	011	010	013	101	103	100	133	131	135	311	313	315
Fundortspersistenz F	77	42	38	49	27	24	37	32	27	19	15	14
Kombinationspersistenz P	78	63	44	53	31	33	49	40	39	19	15	17
Kombinationen 1—10 Formen P_{1-10}	66	32	14	25	3	12	17	9	9	—	2	2
Kombinationen 11—27 Formen P_{11-27}	92	80	80	86	64	58	86	78	74	42	30	36

Zunächst erkennt man, daß Fundortspersistenz F und Gesamtkombinationspersistenz P innerhalb der Zonen (mit wenigen, geringfügigen Ausnahmen) einander parallel laufen. Indessen sind die absoluten Werte etwas verschieden. Die P-Werte für Kombinationen zu 1—10 Formen sind nur für die vier Leitformen größer als 50. Nächstwichtig sind die Nebenleitformen; mit Ausnahme des etwas stärker hervortretenden {010} genau in der Reihenfolge ihrer Fundortspersistenzen. Keine der Ergänzungsformen erreicht mit Ausnahme von {100} (mit 12) einen über 10 betragenden P-Wert. Abgesehen davon, daß die Formen einfachster Indizes, wie {010}, {100}, etwas stärker entwickelt sind, findet sich somit hier genau das, was erwartet werden muß.

Die Kombinationen zu 11 und mehr Formen ergeben P-Werte, die für 11 Formen 80 und mehr betragen. Das bedeutet, daß diese Formen fast stets zugegen sind. Es sind gerade die 11 Formen mit den höchsten F-Werten. Für die drei restierenden Spezialformen sind die P-Werte am höchsten, noch über 60, dann erst folgen die Ergänzungsformen. Daß tatsächlich die fundortspersistenten Formen vierten Grades fast ausschließlich auf formenreiche Kombinationen beschränkt sind, mag außerdem folgende Zusammenstellung verdeutlichen:

Form	100	331	117	311	114	313	221	119	315
P_{1-10}	12	3	3	0	9	2	7	3	2
P_{11-27}	58	48	54	42	38	30	14	34	36

Das sukzessive Auftreten neuer Formen zu den alten, unter Ausbau der erstangelegten Zonen und gesetzmäßiger Bildung neuer Zonen, ist somit ein mit großer Schärfe hervortretendes Gesetz der Morphologie des Schwefels. Es ist in der Hauptsache eine einzige Entwicklungstendenz von den einfachsten zu den kompliziertesten Kombinationen vorhanden. Nur geringfügige Varianten entstehen in den Gebieten des Neuauftretens von Zonen durch anfängliches Zurückdrängen der ersten Nebenzonen. In der Figurentafel 1 ist versucht worden, diese Entwicklung zu veranschaulichen, wobei wirklich konstatierte Kombinationen die einzelnen Stadien repräsentieren.

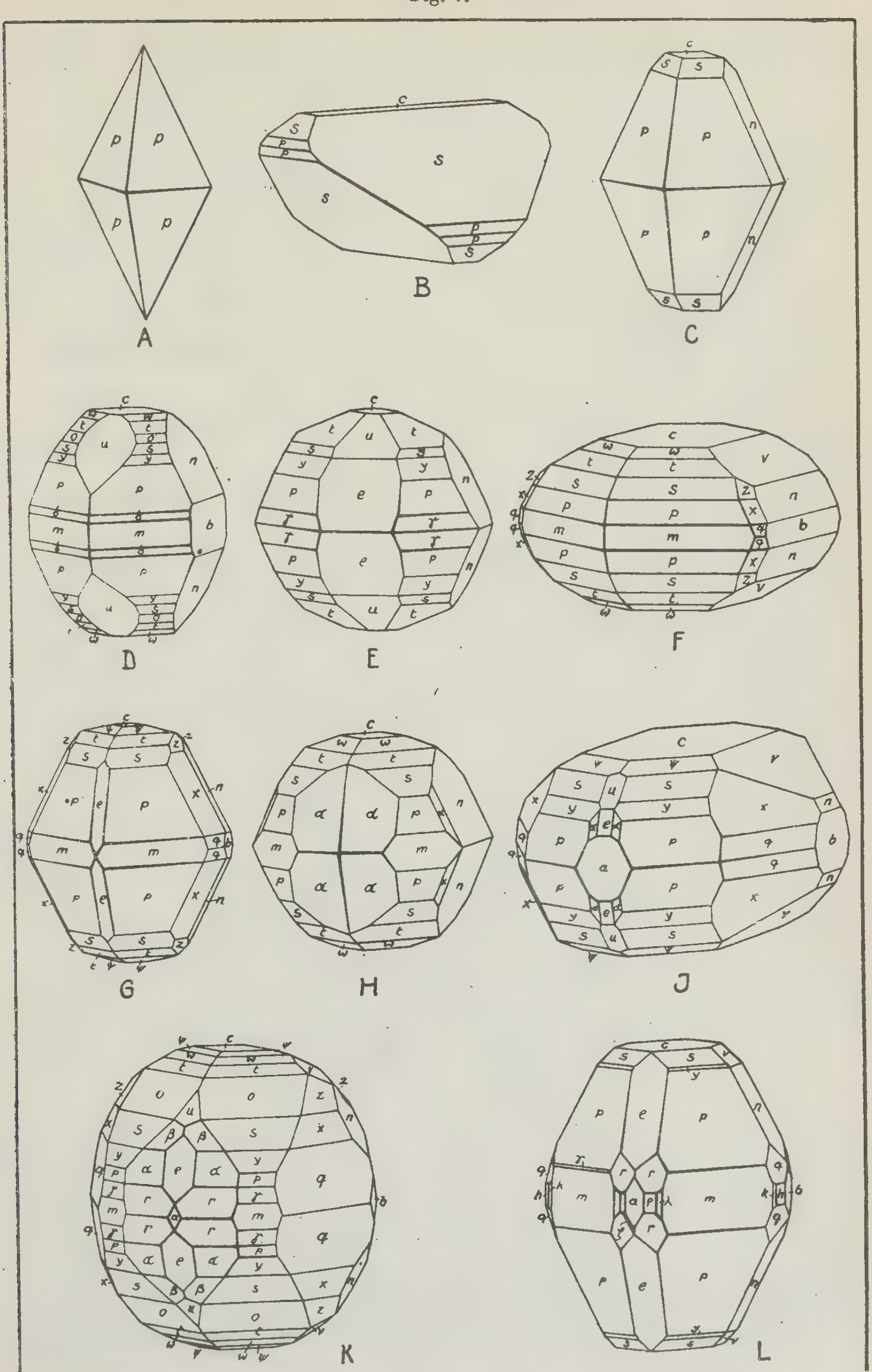
Da die Figuren Reproduktionen von Veröffentlichungen verschiedener Autoren darstellen, ist die Größe nicht einheitlich und auch die Darstellungsart etwas variabel.

Fig. *A* (nach Dana) zeigt die Grundform. Fig. *B* läßt bei bisphenoidischer Entwicklung nur Flächen der Hauptzone erkennen (Racalmuta: G. v. Rath). Fig. *C* ist das Bild der häufigsten Schwefelkombination. Zu den Zonen [110] und [100] kommt bereits eine Form der Zone [010] in Fig. *D* (Wheatley Mines: Busz). Die bessere Entwicklung der ersten drei Zonen stellt Fig. *E* dar (Monte Poni: Busz). Wie beim ersten Auftreten der Zone [310] die Zone [010] zurückgedrängt werden kann, läßt Fig. *F* erkennen (Oker: Brezina). Bereits Fig. *G* ist durch die gute Entwicklung aller vier wichtigsten Zonen gekennzeichnet (Kostaïnika: Šimek). Auch wenn zum erstenmal Formen der Zone [130] sich bemerkbar machen, tritt etwa die Zone [010] zurück. Fig. *H* macht mit einem derartigen Fall bekannt (Wheatley Mines: Busz). Vollständige Kombinationen aller fünf wichtigen Zonen sind in Fig. *J* (Kostaïnika: Šimek) und Fig. *K* (Kostaïnika: Šimek) dargestellt. Wie bei relativ geringer Formenzahl unter künstlichen Bildungsbedingungen vereinzelte Flächen der Zonen [210] und [120] hinzutreten können, zeigt schießlich die von Bichowsky gezeichnete Kombination *L*.

Alle Bilder beweisen, daß die abgeleiteten Zonen auch im Habitus erkenntlich sind. Es handelt sich um augenfällige zonale Beziehungen. Siehe dazu auch die Projektionsfigur 2, in der die Flächen gruppenweise nach ihren Persistenzen unterschieden sind.

Wir müssen nun versuchen, ob wir das so klar und eindeutig zutage tretende Gesetz, das die Kristallisation des Schwefels beherrscht, geometrisch in einfacher Weise ableiten können. Erst wenn uns das gelingt, wird später eine Parallelisierung mit der Struktur möglich sein. Es unterliegt hier keinem Zweifel, daß zwei Auswahlsprinzipien nacheinander zu berücksichtigen sind: 1. die Zonenentwicklung, 2. die besondere Ausgestaltung der hauptsächlichsten Zonen.

Fig. 1.



1. Das Gesetz der Zonenentwicklung am Schwefel.

Wir können die gesamte Zonenentwicklung aus der Annahme ableiten, die Zonen [110] mit ihren charakteristischen Winkeln seien die einzigen

Fig. 2 a.

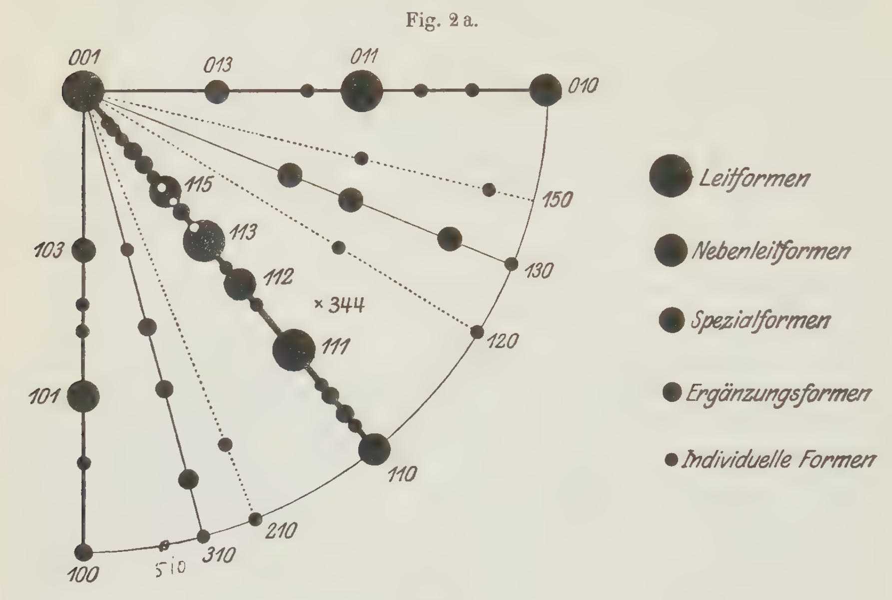
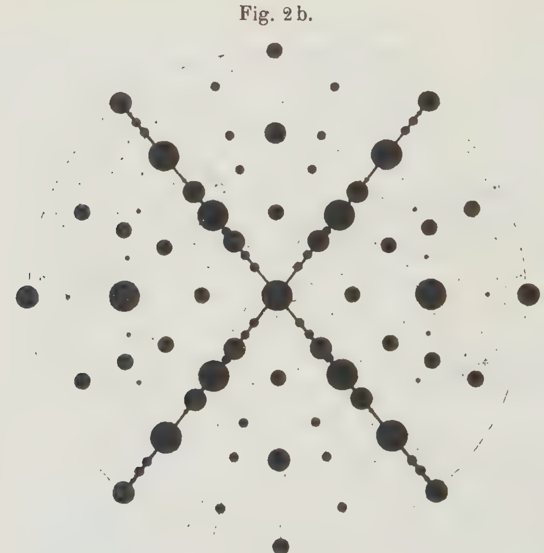


Fig. 2 b.



Stereographisches Übersichtsbild.

unter sich gleichwertigen Hauptzonen. Diesen Zonen geben wir bestimmte Werte, behandeln die Richtungen somit als Vektoren. Die Reihenfolge, in

der die Nebenzonen auftreten, ist dann diejenige, die sich ergibt, wenn, von den Vektoren [110], $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ als Grundvektoren ausgehend, sukzessive die einfachsten zusammengesetzten Vektoren gebildet werden.

[110] bildet mit $[1\bar{1}0]$ einen Winkel von 101° 42′, mit $[\bar{1}10)$ hingegen einen Winkel 78° 18′. Behalten wir die Bezeichnungen für die Grundvektoren bei, so resultieren als nächst einfache, abgeleitete Vektoren [200] und [020] mit Längen, die im Achsenverhältnis $a:b$ zueinander stehen (erste Ableitung). Die zweite und dritte Ableitung führt zu den Resultaten, die durch die Fig. 2 und das folgende Schema erläutert sind:

	$[\bar{1}10]$ — 78° 18′ — [110] — 101° 42′ — $[1\bar{1}0]$	Grund- oder Hauptzonen	
1. Ableitung	[020] [200]	erste und zweite	Nebenzonen.
2. Ableitung	[130] [310]	dritte und vierte	
3. Ableitung	[150] [240] [420] [510]	fünfte bis achte	

Da der Winkel rechts größer ist als der Winkel links, müssen in jeder Ableitung die rechtsstehenden Zonen gegenüber den linksstehenden hervortreten. Man erkennt die vollkommene qualitative Übereinstimmung mit den Beobachtungstatsachen. Ja selbst die Zonen der dritten Ableitung sind mit Ausnahme der ganz links stehenden [150] durch individuelle Formen markiert. So gehören der Zone [510] die Formen {155} und {151} an, der Zone [420] = [210] die Formen {120} und {122}, der Zone [240] = [120] die Formen {210} und {211}. Von allen 50 Schwefelformen fällt somit nur eine Vizinale zu {111} (nämlich das einmal konstatierte {344}) nicht in die Hauptzone oder ihre drei ersten Ableitungen, alle anderen Formen verteilen sich nach Maßgabe der vektoriellen Verhältnisse auf die sukzessive ableitbaren Zonen.

Die Übereinstimmung geht noch weiter. Setzen wir die Länge des Grundvektors = 100, so ergeben sich die Längen der Vektoren erster und zweiter Ableitung folgendermaßen:

[110] : [200] : [020] : [310] : [130] =
100 : 126 : 155 : 196 : 239.

Einer Zonenrichtung muß um so größere Bedeutung zukommen, je kleiner die Vektorlänge ist, und zwar ist an sich plausibler, daß der Abfall nicht umgekehrt proportional der Vektorlänge, sondern dem Quadrat gleichzusetzen ist. Die tatsächliche Bedeutung der Zonen können wir durch die Summe der mit der Flächenzahl der Form multiplizierten F-Werte ausdrücken, wobei zu bedenken ist, daß für [110], [310] und [130] je zwei symmetrische Zonen existieren. Wir multiplizieren also F für die Bi-

pyramide mit 8, für die Prismen mit 4, für die Pinakoide mit 2, addieren die erhaltenen Werte pro Zone, dividieren für die Bipyramidenzonen durch 2 (D-Werte). Dabei ist das Basispinakoid allen Zonen zuzuordnen. Es ist bei dieser Bestimmung der »Zonendichte« vorausgesetzt, daß immer alle zu einer Form gehörigen Flächen auftreten. Erfahrungsgemäß ist dies insbesondere bei den Bipyramiden (schon die bisphenoidische Entwicklung zeigt das) nicht immer der Fall. In dem einen Quadranten tritt etwa die eine, in dem anderen Quadranten die andere Form auf. Wir werden, gestützt auf die in der Literatur sich vorfindenden Daten, nicht fehl gehen, wenn wir annehmen, daß in diesen Zonen im Durchschnitt nur etwa $\frac{2}{3}$ der theoretisch gleichwertigen Flächen tatsächlich gleichzeitig vorhanden sind. Die erhaltenen Zahlen wollen wir nun miteinander vergleichen.

	[110] : [200] : [020] : [310] : [130]
Verhältnis der Quadrate der reziproken Vektorenlänge .	10 : 6,3 : 4,2 : 2,6 : 1,7
Verhältnis der D-Werte, ohne Korrektur für die Bipyramidenzonen	10 : 4,2 : 3,0 : 2,7 : 1,6
Verhältnis der D-Werte, die Zahlen für die Bipyramidenzonen sind mit $\frac{3}{2}$ multipliziert	10 : 6,3 : 4,5 : 2,7 : 1,6

Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet und läßt gar nicht erkennen, daß unser zahlenmäßiger Vergleich nur ein ganz roher sein kann. Auf alle Fälle ergibt sich, daß die abnehmende Wichtigkeit der Zonen durch die Ableitung im richtigen Sinne wiedergegeben wird.

Das Gesetz der Zonenentwicklung des Schwefels ist somit gefunden. Die Zonen [110] sind die einzigen Grundzonen, aus denen sich die Nebenzonen in richtigem Sinne durch einfache Komplikation ableiten lassen. Wie bereits vermerkt und wie die Projektionsfigur zeigt, treten in guter Ausbildung auch noch andere Zonen, z. B. [011] auf. Allein man kann das als rein geometrisches Ergebnis deuten. Immerhin treten solche, die Wichtigkeit von {111} als Grundform betonende Zonen in Wechsel mit den abgeleiteten.

2. Die Gesetze der Flächenverteilung innerhalb der Zonen beim Schwefel.

Auf Grund der Zonenableitung verstehen wir, daß zu der Hauptzone nacheinander die Zonen [100], [010], [310] und [130] hinzutreten. Über die Flächenverteilung innerhalb dieser Zonen sagt das Zonengesetz nichts aus. An sich wären alle Flächen der Zonen gleich wahrscheinlich, tonnenförmige bis kugelige Gestalt müßte resultieren. Wenn dies auch in weitgehendem Maße statthat, so kann es keinem Zweifel unterliegen, daß eine Selektion auftritt, die der diskontinuierlichen Struktur entspricht. Wären die [110]-Richtungen die einzigen wichtigen Richtungen, so müßte un-

zweifelhaft die Basis die wichtigste Fläche sein. Das ist nicht der Fall, {111} ist die Haupt- und Grundform.

Von dieser Erkenntnis ausgehend, wollen wir versuchen, ob sich von den Flächen der Form {111} durch vektorenartige (harmonische) Komplikation alle anderen Formen der Zonen [110] in der richtigen Reihenfolge ableiten lassen.

Das Schema lautet:

111 $\bar{1}\bar{1}1$

36° 40′ 143° 20′

220 002 1.

331 113 2.

551 442 224 115 3.

771 882 773 553 335 337 228 117 4.

991 12.12.2 . . . . 5.5.9 5.5.11 4.4.12 3.3.11 3.3.12 2.2.12 119 5.

(Ableitung 1.–5.)

Um zu erkennen, daß den durch Ableitung zwischen (111) und $(\bar{1}\bar{1}1)$ entstandenen Flächen ganz andere Bedeutung zukommt (größere Winkeldifferenz) als denen des Zonenstückes $(111)/(11\bar{1})$, müssen wir die Vektorenfigur betrachten. Wir geben den Vektoren der Flächennormalen zur Einheitsbipyramide die Länge 100, dann erhalten die wichtigsten abgeleiteten Vektoren in Richtung der Flächennormalen zu $(h\,h\,l)$ nachstehende Größen[1]. Die zweite Kolonne gibt das reziproke Verhältnis an.

(111)	(113)	(002)	(220)	(115)	(224)	(117)	(331)	(228)	(119)	(442)	
100	134	63	190	184	228	240	286	315	299	385	Länge der Flächennormalen
100	75	159	52	54	44	42	35	32	33	26	Reziproke Werte = Schichtabstände

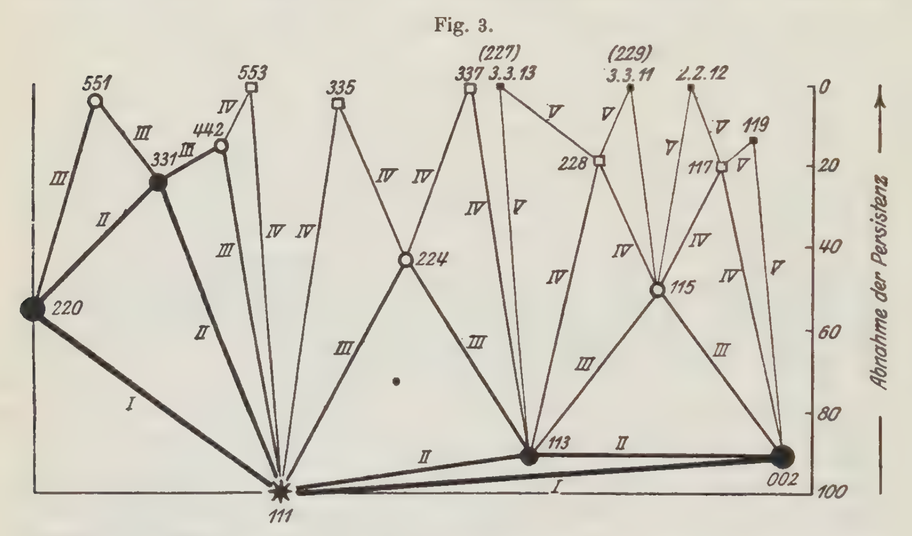
Zunächst müssen wir uns überlegen, was wir vom strukturellen Standpunkte aus getan haben und welches die geometrische Interpretation dieser Rechnungsweise ist. Wir haben gewissermaßen ein reziprokes Gitter konstruiert. Unsere Vektoren entsprechen den reziproken Schichtabständen. Dadurch, daß wir von den {111}-Flächennormalen ausgegangen sind, erhalten wir die Schichtabstände für den Fall eines allseitig flächenzentrierten Gitters, denn, wie leicht ersichtlich, treten für die Flächen mit geraden Indizes die Reziproken der halben Schichtabstände auf. Die untere Kolonne

1) Ist ϱ_l das ϱ der Fläche $(h\,h\,l)$ im Zonenstück (111)/(002), ϱ_0 das ϱ der Fläche (111), so ergibt sich die Vektorlänge L der Normalen zu $(h\,h\,l)$ aus der Formel $L = \frac{l \cdot \cos \varrho_0}{\cos \varrho_l}$. Die Indizes müssen diejenigen sein, die sich aus der Ableitung ergeben, also eventuell nicht prim. Ähnliche Formeln gelten für das zweite Zonenstück.

gibt somit direkt das Verhältnis der Schichtabstände für ein allseitig flächenzentriertes Gitter. Bekanntlich ist dieses Verhältnis gleich dem Verhältnis der Belastung der Ebenen mit Massenpunkten, sofern letztere ein allseitig flächenzentriertes Gitter bilden. Das Gesetz von Bravais sagt aus, daß eine Fläche um so häufiger auftritt, je größer diese Werte sind. Nun ist bei komplexen Gittern die Deutung der Werte schwierig. Auch unterliegt es keinem Zweifel, daß für den ganzen Kristall das Gesetz nicht stimmt. Indessen wäre es möglich, daß wenigstens annähernd ein Parallelismus innerhalb einer Zone erkennbar bleibt.

Wir müssen daher unsere Persistenzwerte F und P mit den reziproken Vektorgrößen vergleichen. Zunächst sei das beobachtbare Verhalten erläutert. Fig. 3 zeigt, daß die Fundortspersistenzwerte für abgeleitete

Fig. 3.



Flächen nie höher, meist erheblich niedriger als für in der Ableitung vorausstehende Flächen sind. Weiterhin werden bis zur V. Ableitung alle Flächen der Zone erfaßt mit zwei scheinbaren Ausnahmen. Von Buttgenbach sind (2.2.7) und (2.2.9) angegeben worden. Diesen Flächen sehr benachbart sind (3.3.11) und (3.3.13). Es entspricht (2.2.7) = (3.3.10,5) und (2.2.9) = (3.3.13,5). Nun erscheinen (3.3.11) und (3.3.13) in der V. Ableitung, und zwar ausgehend von Flächen IV. Ableitung mit noch relativ hoher Persistenz. Für (2.2.9) hat Buttgenbach Winkelwerte erhalten, die eher besser für (3.3.13) stimmen, so daß diese Flächenindizes ruhig eingesetzt werden können. Vielleicht ist aber auch (2.2.7) in Wirklichkeit (3.3.11). (2.2.7) und (2.2.9) würde man erhalten, wenn statt (228) nach Kürzung (114) geschrieben würde. Das bedeutete indessen eine Störung in der Einheitlichkeit der Ableitung[1]).

1) In der Fig. 3 sind die Bezeichnungen (3.3.11) und (3.3.13) leider vertauscht.

Bis zur III. Ableitung sind in der gesamten Zone alle Flächen beobachtet, bis zur IV. Ableitung sind im ganzen Teilstück (001)/(221) alle Flächen bekannt, bis zur V. Ableitung indessen nur im Teilstück (002)/(113). Darin liegt eine große Gesetzmäßigkeit. Die durch vektorielle Ableitung bestimmbare Entwicklung nimmt in Wirklichkeit von der Basis zum Vertikalprisma sukzessive ab. Das gilt nun auch im einzelnen. Wir wollen für die verschiedenen Ableitungen in der Reihenfolge von der Basis zum Prisma die Persistenzwerte hinschreiben:

(111) = 100

I. Ableitung (002) = 91 (220) = 55

II. Ableitung (113) = 91 (331) = 24

III. Ableitung (115) = 50 (224) = 43 (442) = 15 (551) ≐ 4

IV. Ableitung (117) = 20 (228) = 18 (337) = 2 (335) = 5 (553) = 1

V. Ableitung (119) = 13 (2.2.12) = 2 (3.3.13) = (2.2.9) = 1 (3.3.11) = (2.2.7) = 1 ...

Man erkennt deutlich, wie innerhalb des gleichen Ableitungsgrades die Persistenzwerte um so kleiner werden, je spitzer die Bipyramide ist. Die kleine Ausnahme von (335) ist belanglos, da es sich bereits um Flächen handelt, die nur 2—4 mal beobachtet wurden, so daß alle Zufälligkeiten ins Spiel kommen. In der Nähe der Basis ist mit zunehmender Ableitung die Abnahme der Persistenzwerte viel kleiner (anfänglich sogar gleich Null) als in der Prismennähe. Somit läßt sich auch für die Flächenentwicklung innerhalb der Zone [110] das Gesetz genau angeben und formulieren. In bezug auf die Fundortspersistenzen ordnen sich die Flächen in der Reihenfolge ihrer vektoriellen Ableitung aus den Einheitsflächen, wobei indessen in Richtung zum Prisma die Entwicklung qualitativ und quantitativ sukzessive schwächer wird. Fig. 3 veranschaulicht diese Regelmäßigkeit, die Ordinaten stellen die Fundortspersistenzen dar. Die römischen Ziffern, der die Ableitung veranschaulichenden Hilfslinien, zeigen den Ableitungsgrad an. Wie verhalten sich nun die Zahlenwerte zu denen der reziproken Vektorlängen, bei geometrischer Deutung der Ableitung? Vorerst ist ersichtlich, daß auch diese von (111) gegen die Basis weit größer sind als von (111) zum Prisma. Ja die Übereinstimmung ist insofern vollkommen, als für die III. Ableitung im oberen Zonenstücke gleiche Werte resultieren wie für die I. Ableitung im unteren Zonenstücke. Man vergleiche folgende Zahlen:

(115)	(224)	(110)	
54	44	52	Reziproke Vektoren für (111) = 100
50	43	55	Beobachtete Persistenzen, wenn $F_{(111)} = 100$

Bei genauerem Zusehen erkennt man indessen, daß die ganzen Zahlenreihen miteinander nicht in so guter Übereinstimmung stehen. Wir wollen nur die wichtigsten Werte aufschreiben, indem wir die Flächen von der Basis zum Prisma ordnen.

(002)	(119)	(117)	(115)	(228)	(113)	(224)	(111)	(442)	(331)	(220)	Indizes
159	33	42	54	32	75	44	100	26	35	52	Reziproke Vektoren
91	13	20	50	18	91	43	100	15	24	55	*F*
77	17	27	63	22	87	50	98	10	24	64	*P*

Der Gang ist in allen drei Zahlenreihen der gleiche, indessen stimmen nur die absoluten Werte von (115), (113), (224), (220) annähernd überein. Für alle anderen Formen ist der tatsächlich beobachtbare Abfall in der Persistenz ein größerer als der Abfall für die reziproken Vektoren. Das kann verschiedene Ursachen haben. Persistenz und reziproke Vektorenlänge brauchen einander an sich nicht parallel zu gehen. Man wird ja sagen können, daß eine Form um so häufiger auftritt, je leichter deren einmal gebildeten Flächen bei fortschreitendem Stoffansatz erhalten bleiben. Die Überlegung zeigt, daß das auch der Fall ist, wenn die Flächennormalen Richtungen von Minima der Wachstumsgeschwindigkeit darstellen. Daß nun aber diese Minima in der Größe lediglich durch die Schichtabstände[1]) (denn als solche lassen sich ja die reziproken Vektoren der Ableitung deuten) bedingt sein sollen, ist unwahrscheinlich. In einer in der Zeitschr. f. anorg. Chemie 1920 erschienenen Arbeit habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß etwas kompliziertere Funktionen als Dicken der unabgesättigten Grenzschicht gedeutet werden können. Abgesehen davon wird das Auftreten oder Nichtauftreten einer Fläche auch von der Möglichkeit der Primäranlage dieser Fläche und ihrem Stabilitätsgrade abhängig sein. Auf den gesamten Fragekomplex soll nach Beendigung der Parkerschen Untersuchungen näher eingegangen werden. Die Nichtübereinstimmung in unserem Falle läßt sich aber auch anders deuten. Die vektorielle Ableitung, die innerhalb der ganzen Zone die Flächen in der richtigen Reihenfolge ihrer Persistenzwerte ergibt, verlangt {111} als Ausgangsvektoren. Die reziproken Vektorlängen stellen dann Schichtabstände dar, vorausgesetzt, daß ein einziges allseitig flächenzentriertes Gitter vorhanden ist. Die spärlichen Braggschen Daten lassen jedoch keinen Zweifel, daß die Struktur komplizierter ist. Das Verhältnis der Röntgenperioden für die Schichtabstände der Bipyramiden müßte zwar bei allgemeinster Punktlage immer ein solches sein, wie es einfachen, flächen- oder innenzentrierten Gittern zukommt. Jedoch für die Prismen und Pinakoide würden charakteristische Unterteilungen nach der Art des Raumsystems auftreten. Und wenn spezielle Punktlagen in Frage kommen, wird auch innerhalb der Bipyramiden die Aufeinanderfolge gleichbelasteter Ebenen in Teilen der eigentlichen Abstände identischer Ebenen erfolgen können. Es ist nun interessant, daß die vektorielle Ableitung für die Basis einen etwa doppelt so großen Schichtabstand ergibt, als den Verhältnissen der Persistenzen entspricht, und daß gerade in dieser

1) Beziehungsweise die Belastungen.

Richtung Bragg eine starke Unterteilung durch zwischengelagerte Massenebenen feststellen konnte. Doch soll auf derartige mögliche Deutungen der Ergebnisse hier nicht eingegangen werden, da die Beziehungen zwischen Schichtabstand und Persistenz sicher komplexerer Natur sind, und die Struktur des Schwefels in Bälde bestimmt werden soll.

Es genügt, hier dargetan zu haben, daß ein einfaches Rechenschema die Entwicklung in der Zone [110] qualitativ richtig wiedergibt, und daß sich dieses Rechenschema strukturell deuten läßt.

In der Zone [100] ist {011} unzweifelhaft die wichtigste Fläche. Von ihr ausgehend erhält man, wie nachstehendes Schema zeigt, bei gleicher vektorieller Rechnungsweise in richtiger Reihenfolge die übrigen häufiger beobachteten Flächen. Dabei ist naturgemäß gedacht, daß die hohe Persistenz von {001} auf die Tautozonalität mit (111) und (110) zurückzuführen ist.

	(0$\bar{1}$1)		(011)		(01$\bar{1}$)	
1. Ableitung		(002)	$F = 77$	(020)		
		$F = 91$		$F = 42$		
2. Ableitung		(013)		(031)		
		$F = 38$		$F = 3$		

Die nur einmal beobachteten Formen {023} und {043} würden indessen in der 3. Ableitung noch nicht erscheinen, so daß das Schema nicht so vollständig gilt wie das für die [110]-Zone. Wiederum ist ersichtlich, daß das Zonenstück gegen die Basis, dem größeren Winkel entsprechend, bevorzugt ist.

Für die zweite Nebenzone lautet das Schema

	($\bar{1}$01)		(101)		(10$\bar{1}$)	
			$F = 49$			
		(002)		(200)		
1. Ableitung		$F = 91$		$F = 24$		
2. Ableitung		(103)		(301)		
		$F = 27$		$F = 0$		

Hier ist bereits eine Form der 2. Ableitung unbekannt. Die außer den aufgeschriebenen Formen beobachteten Prismen wie {305}, {201} und {102} würden in der 3. bzw. 4. Ableitung erhalten werden. Es scheint, als ob in den Nebenzonen die Entwicklung nicht mehr diesen individuellen Charakter besitze wie in der Hauptzone. Die abgeleiteten Hauptflächen besitzen fast gleiche Persistenz. Es treten somit die für die Nebenzonen wichtigsten Flächen einfach zu denen der Hauptzone hinzu. Noch deutlicher wird diese

Erscheinung in der dritten und vierten Nebenzone. Je drei Formen, die einfachsten mit lauter ungeraden Indizes, beteiligen sich ziemlich gleichmäßig an der Entwicklung. Das zeigt deutlich, daß alle diese Nebenzonen nicht eigentliche Entwicklungszonen mit selbständigen Grundformen sind. Schwefel hat nur eine Grundform, die Einheitsbipyramide und nur einerlei Grundzonen, die [110]-Zonen. Alle anderen Zonen und Flächen sind abgeleitete. Sie treten erst bei größerer Komplikation in Erscheinung ohne anderen individuellen Charakter als den, der aus ihrer Beziehung zu den Grundelementen folgt. Die gesamte Morphologie folgt diesen einfachen Gesetzen. Ausgehend von der Hauptzone lassen sich die Nebenzonen ableiten, ausgehend von der Grundform die Flächenentwicklung der Hauptzone. Wir sehen somit, daß die Gestaltsentwicklung der rhombischen Schwefelkristalle eine wundervoll harmonische ist. Sie deutet darauf hin, daß strukturell die Richtungen [110] besonders ausgezeichnet sind, daß aber dazu noch Erscheinungen treten, die {111} zur bevorzugten Form stempeln. Dieses letztere wäre u. a. der Fall, wenn neben [110] die Richtungen [111] eine besondere Bedeutung für das Wachstum besitzen würden. Vergleichen wir die Morphologie des Schwefels mit der des Anatases, so ergeben sich neben manchen Parallelerscheinungen Unterschiede. Beim Anatas fehlt die einheitliche und einsinnige Entwicklungstendenz. Die zweierlei Bindungsarten zwischen *Ti* und *Ti* und *Ti* und *O* haben, wie in der Fortsetzung der Parkerschen Arbeit dargetan werden soll, die Variabilität zur Folge. Insbesondere ist auch der Kranz der stumpfen Bipyramiden dem Schwefel fremd. Der chemisch elementare Charakter des Schwefels[1]) bedingt die Einfachheit und Einsinnigkeit seiner Gestaltsentwicklung. Daran kann auch die relativ komplizierte und noch unbekannte Einzelatomlage nichts ändern.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind so einfach, daß erst ein Vergleich mit den bisherigen Versuchen zeigen wird, daß die Art des Vorgehens wesentlich war, um diese Deutungen zu erhalten. Es sind mir drei wichtige derartige Versuche bekannt.

Im »Bulletin de la société française de minéralogie« Band 30 (1907) hat G. Friedel den rhombischen Schwefel näheren Betrachtungen unterzogen. Er kommt zum Schluß, daß die Gestaltsentwicklung weitaus am besten erklärt werde, wenn, unter Annahme der Gültigkeit des Bravaisschen Gesetzes, ein allseitig flächenzentriertes Gitter der Struktur zugrunde gelegt wird. Da sich unsere Ergebnisse im ähnlichen Sinn deuten lassen, wird eine nähere Diskussion wertvoll sein. Nach der absoluten Belastung bei allseitig flächenzentriertem Gitter ordnen sich die Flächen in der nach-

1) Für das Kristallwachstum kommen zweifellos Polymerisationsprodukte einzig in Frage, aber es sind im chemischen Sinne nur einerlei Bausteine vorhanden.

stehenden Reihenfolge, wobei die Fundortspersistenzen unter das Flächensymbol geschrieben sind.

(001)	(111)	(010)	(113)	(011)	(100)	(101)	(012)	(115)	(110)	(102)	(131)	(133)
91	100	42	91	77	24	49	0	50	55	1	32	36

(013)	(112)	(311)	(103)	(117)	(313)	(021)	(135)	(315)	(014)	(120)	(331)	(121)
38	43	19	27	20	15	0	27	13	0	2	24	0

(104)	(137)	(119)	(201)	(023)	(122)	(151)	(114)	(317)	(210)	(153)	(211)	(335)
0	0	13	1	1	4	1	18	0	1	0	1	5

(015)	(123)	(212)	(139)	(155)	(105)	(203)	(1·1·11)	(337)	(319)	(031)	(213)
0	0	0	0	2	0	0	1	2	1	2	0

(351)	(511)	(124)	(157)	(032)	(353)	(513)	(221)	(130)	(025)	(016).
0	0	0	0	0	0	0	15	2	0	0

Wenn auch im allgemeinen die wichtigsten Formen an der Spitze dieser Tabelle sich befinden, so kann doch von einer Übereinstimmung im einzelnen keine Rede sein.

Da nun das Gitter sicher nicht ein einziges allseitig flächenzentriertes ist, ließen sich, wie schon Friedel vorschlug, die Anomalien auf das Motiv zurückführen oder eventuell auf eine Anordnung, die nur gewisse Eigenschaften mit der des allseitig flächenzentrierten Gitters gemein hat. Allein, unbeschadet der Wirksamkeit derartiger Einflüsse (z. B. Basis), möchte ich hier auf einen andern Umstand hinweisen. Betrachtet man die Zusammenstellung, so ist deutlich ersichtlich, daß eine Zonenselektion manche der Unregelmäßigkeiten schafft. Man darf unter keinen Umständen die Flächen ohne Rücksicht auf ihre Zonenzugehörigkeit vergleichen. Ein bestimmter Gittertyp bevorzugt nicht nur gewisse Flächen, sondern auch gewisse Zonen. Der Flächenableitung muß im allgemeinen eine Zonenableitung vorausgehen. Dadurch hat sich ja unsere Darstellung von denen mancher anderer unterschieden. Betrachtet man die nach unseren Erörterungen einzige Grundzone des Schwefels, so ist die Übereinstimmung nicht schlecht, zum mindesten sind alle erst ableitbaren Formen bekannt. Das ließ ja schon unsere geometrische Entwicklung der [110]-Zonen erkennen. Während die in bezug auf die Belastung besser dastehenden Flächen (012), (021), (014), (121), (104), (137) der Nebenzonen bereits fehlen, tritt (119) der Hauptzone noch mit einer Persistenz von 13 auf. Es läßt sich durch sehr viele Beispiele die Theorie stützen, daß die Hauptentwicklungszonen Hauptbindungsrichtungen parallel gehen oder den Winkel zwischen solchen halbieren. Die Zonenableitung ist daher für die Erkennung der Beziehungen zwischen Flächenentwicklung und Struk-

tur von fundamentaler Bedeutung. Erst nachdem sie erfolgt ist, wird eine Diskussion der Formen innerhalb der Zonen mit Erfolg vorgenommen werden können. V. Goldschmidt ist oft in ähnlicher Weise vorgegangen, ohne indessen die Zonen unter sich in näheren Zusammenhang gebracht zu haben.

Mit der Deutung der Morphologie des Schwefels hat sich in dieser Zeitschrift (Bd. 37, Seite 44) auch E. Fedorow befaßt. Er stellt die Kristalle hypohexagonal auf mit (100) als Basis, {001} und {011} als das eine, {010} und {013} als das andere hexagonale Prisma.

Die Persistenzen dieser hypogleichwertigen Formen sind 91 und 77, beziehungsweise 42 und 38. Allein schon {111}, das zur Einheitspyramide würde, besitzt keine die hypohexagonale Symmetrie ergänzende häufig beobachtete Form {102}. Der hypohexagonale Charakter scheint mir auf die Zone [100] beschränkt zu sein und ohne weiteren Einfluß auf die Flächenentwicklung. Es handelt sich um eine rein geometrische Koinzidenz, die wieder (im scheinbaren Gegensatz zu den Braggschen, sicherlich nicht richtigen Deutungen) auf allseitig flächenzentrierte Gitter hinweist. Der Gefahr, solchen geometrischen Beziehungen zu großes Gewicht beigelegt zu haben, ist Fedorow leider nicht immer Herr geworden.

Schließlich hat H. Baumhauer auf Gesetzmäßigkeiten in der Verteilung der Flächen beim Schwefel und Anatas hingewiesen. (Zentralblatt f. Min. usw. 1903.) Er machte darauf aufmerksam, daß in gewissen Zonen sogenannte Zielreihen erkennbar sind, die sich durch Addition gleicher Zahlen zu einem oder zwei Indizes aus einer Grundform ableiten lassen. So tritt nach ihm beim Schwefel sehr bestimmt die primäre Reihe (111) bis (001) hervor durch Addition von je zwei zum dritten Index.

(111) (113) (115) (117) (119) . . . (001)
26°30′ 14°3′ 7°3′ 4°47′ 18°32′

Zwischen den größten Winkeldifferenzen (mit Ausnahme der letzten) schieben sich dann besonders gerne durch Addition abzuleitende Flächen ein. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß beim Schwefel diese Gesetzmäßigkeit eine einfache Folge der vektoriellen Ableitung ist, durch die (001) als (002) erscheint, woraus sich dann bei steigender Komplikation aus (113): (115), (117), (119) in der Reihenfolge ihrer Persistenzen ergeben. Der große Winkel zwischen (111) und (002) bedingt die relativ große Häufigkeit dieser Formen. Doch nehmen die Persistenzen deutlich ab mit zunehmender Komplikation. Eine eigentliche primäre Reihe liegt somit hier nicht vor. Sie ist schon etwas ausgesprochener bei Anatas vorhanden. Wir würden uneingeschränkt von einer solchen Reihe sprechen, wenn in ähnlichen Winkelabständen tatsächlich ungefähr gleich persistente Flächen

aufeinanderfolgen, ohne daß eine als sichere Grundform angesprochen werden kann. Das würde bedeuten, daß die Zone als Ganzes eine gleichmäßig besetzte Entwicklungszone darstellt, und daß der gleichmäßigen Winkeldifferenz ausschlaggebende Bedeutung zukommt. Schwefel ist ein schönes Beispiel für den Übergang der harmonischen Entwicklung in die Zielreihenentwicklung, ohne bereits der letzteren voll anzugehören.

Im ganzen Verlauf dieser Untersuchungen ist der Schwefel als rhombisch holoedrisch kristallisierend aufgefaßt worden. Die hemiedrische Ausbildungsweise ist im allgemeinen auf Kombination weniger Formen beschränkt. Selten tritt ein Bisphenoid ohne das Gegenbisphenoid auf. Mir scheint hier eine ähnliche Beziehung vorzuliegen wie bei Diamant. Die Struktur ist wohl eine derartige, daß als Untergruppen Gruppen V auftreten. Die Punkte dieser Symmetrie sind sicherlich wichtige Schwerpunktslagen, aber die Gesamtsymmetrie des Teilchenhaufens kann eine holoedrische sein. Die Struktur wird auch große Analogie mit der des Anatas aufweisen, und diese ist gleichfalls vom Diamanttypus. Vermutlich sind im Schwefel die S-Atome in Ecken von Bisphenoiden angeordnet, und die Schwerpunkte der Bisphenoide gehören ihrerseits bisphenoidisch zusammen. (Siehe darüber auch die Arbeit von Rosický, S. 113ff. dieses Bandes.)

Studieren wir die Individuen einer Kristallart, so können wir zunächst verschiedene Trachtentypen erkennen, d. h. charakteristische Ausbildungsweisen unter vorwiegender Entwicklung bestimmter Flächen. Die Konstruktion der Idealgestalten gestattet uns, verschiedene Habitustypen zu unterscheiden, die nun bereits so zu zeichnen sind, daß gleichwertige Flächen gleiche Zentraldistanzen besitzen. Aus allen Habitustypen ergibt sich durch weitere Idealkonstruktion der Kristallarttypus. Er soll die artcharakteristischen Gesetze der Gestaltsentwicklung zeigen. Zweck dieser Untersuchung war, für den rhombischen Schwefel die Regeln der Formentwicklung abzuleiten. Es zeigte sich, daß in diesem Falle die verschiedenen Habitustypen Stufen einer Entwicklungsreihe darstellen. Die Morphologie des Schwefels wird beherrscht durch [110] als Grundzone und {111} als Grundform. Aus diesen Elementen läßt sich die ganze Fülle der Erscheinungen qualitativ und bis zu einem gewissen Grade quantitativ ableiten.

XXVIII. Zur Kristallographie von Anatas und Rutil.

(I. Teil. Morphologie des Anatas.)

Von

Robert L. Parker in Zürich.

(Mit 7 Textfiguren.)

Vorbemerkung.

Die vorliegende Arbeit stellt den ersten in sich abgeschlossenen Teil einer Studie folgenden allgemeinen Inhaltes dar:

I. Allgemeines.
II. Anatas.
  A. Morphologie.
  B. Strukturelle Verhältnisse.
  C. Beziehungen zwischen Morphologie und Struktur.
III. Rutil.
  A. Morphologie.
  B. Strukturelle Verhältnisse.
  C. Beziehungen zwischen Morphologie und Struktur.

Zur Behandlung gelangen hier die Teile I. und II. A. der obigen Zusammenstellung.

I. Allgemeines.

Nachdem die Erscheinung der Spaltbarkeit an Mineralien bereits sehr früh einer Anzahl von Forschern, vor allem Haüy, den Anstoß zu Betrachtungen über den inneren Aufbau (die Struktur) der Kristalle gegeben hatte, bürgerte sich in der Kristallstrukturlehre die Vorstellung immer mehr ein, daß alle morphologischen Eigenschaften der Kristalle in direktem und sehr innigem Konnex mit ihrer Struktur stehen müssen. Eine solche Annahme konnte naturgemäß nicht näher geprüft werden, solange man sich in der Strukturlehre mit rein spekulativer Anwendung mathematischer Begriffe begnügen mußte, sie mußte lediglich als Arbeitshypothese solchen

Spekulationen zugrunde gelegt werden. So ist z. B. die bekannte Theorie der Anatasstruktur von H. Baumhauer[1]) auf eine umfassende Untersuchung der Formenentwicklung und der Zonenverhältnisse usw. dieses Minerals basiert. Jetzt aber, wo die Struktur eines Minerals experimentell und unabhängig von der Kenntnis solcher Einzelheiten direkt feststellbar ist, empfiehlt es sich, eine mehr kritische Stellung gegenüber dieser an sich durchaus wahrscheinlichen Anschauung einzunehmen, mit dem Zwecke, festzustellen, bis zu welchem Grade sie beibehalten werden darf, eine Untersuchung, die um so größeres Interesse beansprucht, als es eine heute bekannte Tatsache ist, daß auch äußere Faktoren (Lösungsmittel, Lösungsgenossen, Art der Stoffzufuhr, Temperatur usw.) einen ganz beträchtlichen, z. T. jetzt schon präzisierbaren Einfluß auf die morphologische Entwicklung auszuüben imstande sind.

Die vorliegende Arbeit setzt sich das Ziel, eine solche objektive Einschätzung der gegenseitigen Beziehungen zwischen Struktur und Morphologie an den beiden Mineralien Anatas und Rutil durchzuführen. In diesem besonderen Fall kommt noch als wichtiges Moment hinzu die eigenartige Stellung beider Mineralien zueinander, die darin besteht, daß sie einerseits wegen ihres gleichen pauschalen Chemismus, ihrer z. T. wenig differenten Eigenschaften bezüglich der Genese und ihrer Zugehörigkeit zum selben Kristallsystem engstens miteinander verwandt erscheinen, aber anderseits, was die Art der Ausbildung und Formenentwicklung anbelangt, förmliche Antipoden darstellen. Der Versuch einer Erklärung dieser stark abweichenden Ausbildungsarten des TiO_2 muß als eine der interessantesten Aufgaben der Arbeit angesehen werden, und es erscheint außerdem die Hoffnung gerechtfertigt, daß einiges noch zum besseren Verständnis der subtileren Unterschiede zwischen Anatas und Rutil beigesteuert werden kann. Die Fragen der Tracht, Genese und Paragenese können hier nur gestreift werden, doch wird der Autor auf diese später noch speziell zurückkommen.

Eine Kristallstruktur läßt sich ganz allgemein in bezug auf ihre möglichen Beziehungen zur Morphologie von zwei verschiedenen Standpunkten aus betrachten, je nachdem ob die Struktur als etwas Fertiges, bereits Bestehendes aufgefaßt wird oder aber als etwas Werdendes, Wachsendes, indem man aus der gegebenen Punkt- (Molekül-, Atom-, Ionen-) Anordnung den Vorgang der Aggregation zu rekonstruieren trachtet. Das beste Beispiel der ersten Anschauungsweise bietet das bekannte und viel angewendete Gesetz von Bravais bezüglich der Netzdichtigkeit. Die Netzdichtigkeit und der damit engstens verbundene Schichtabstand sind offenbar Eigenschaften eines fertigen Raumgitters und lassen sich, worauf schon oft aufmerksam gemacht wurde, direkt nicht in Beziehung mit den Vorgängen des Wachs-

1) Diese Zeitschrift **24**, 555—580.

tums bringen. Ein strenger Parallelismus zwischen den nach diesem Gesetze ermittelten Formen und dem am Kristall durch Wachstum tatsächlich entstandenen Formenkomplex ist demnach a priori kaum zu erwarten, wogegen morphologische Eigenschaften, die am fertigen Kristallgebäude in Erscheinung treten (Spaltbarkeit vor allem), viel eher eine Übereinstimmung mit dem Gesetze aufweisen dürften. In Wirklichkeit ist indessen die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Voraussage nach dem Bravaisschen Gesetze in vielen Fällen eine sehr bemerkenswerte, so daß auf alle Fälle ein Vergleich von Struktur und Morphologie nach diesem Gesichtspunkte hier nicht ausbleiben darf. Allerdings ist schon jetzt zu betonen, daß beim Anatas und Rutil komplexe Gitter vorliegen und eine Anwendung des Gesetzes im eigentlichen Sinne von Bravais von vornherein nicht möglich ist, da Ebenenbelastung und Schichtabstand bei solchen Gittern ihre einfache Bedeutung verlieren.

In welcher Weise Größen eines Raumgitters in Rechnung gesetzt werden können, um zu einem Bilde der Wachstumsbestrebungen dieses Gitters (und somit zu der Formenentwicklung des Kristalls) zu gelangen, hat P. Niggli[1]) gezeigt. Er berechnet auf Grund der Struktur für jede Form eines Minerals die Breite der Grenzschicht, welche noch Gitterbausteine mit unabgesättigten Bindungskräften enthält (sogenannte »innere Übergangsschicht«), und leitet in einfacher Weise ab, daß solche Formen, die eine breite Übergangsschicht haben, d. h. viele unabgesättigte Bindungskräfte, das größte Wachstumsbestreben besitzen müssen, folglich auch als Begrenzungselemente selten sein müssen und umgekehrt. An den von diesem Autor genauer berechneten Beispielen (Steinsalz, Gold, Zinkblende) ist die Übereinstimmung zwischen den Wachstumsformen und den abgeleiteten Formen eine weitgehende; freilich handelt es sich um verhältnismäßig einfache kubische Gitter, so daß bei der Anwendung dieser Wachstumstheorien auf komplexe Gitter noch zu untersuchen bleibt, ob ähnlich günstige Resultate zu erzielen sind. A priori ist jedenfalls zu erwarten, daß eine derartige durchaus auf Kristallwachstum abstellende Anschauungsweise den Einzelheiten der Formenentwicklung eines Minerals, die ja eben das Erzeugnis des Wachstums darstellen, eher gerecht werden dürfte als die in gewissem Sinne mehr »statische« Anschauungsweise, die dem Bravaisschen Gesetze zugrunde liegt.

Solchen Strukturbetrachtungen gilt es nun eine möglichst objektive Darstellung der Morphologie gegenüberzustellen, eine Aufgabe, die, speziell was die Formenentwicklung anbelangt, nicht ohne Schwierigkeiten ist. Gerade das Bewußtsein, daß lokale Verhältnisse bei der Entwicklung der For-

---

1) Zeitschrift f. anorg. u. allgem. Chemie **110**, 1920: »Beziehung zwischen Wachstumsformen und Struktur der Kristalle«.

men schwer ins Gewicht fallen können, macht es zur absoluten Notwendigkeit, ein möglichst umfassendes Studium der verschiedenen Vorkommnisse zu unternehmen, um wirklich alle Entwicklungsmöglichkeiten zu berücksichtigen, wobei auch dafür gesorgt werden muß, daß das so herangezogene Material eine gleichmäßige Bearbeitung erfährt. Offenbar läuft diese Forderung auf eine statistische Behandlung der Daten hinaus. Für den Anatas liegen bereits statistische Berechnungen von M. Henglein[1]) vor, der für jede Form Häufigkeitswerte berechnete, gestützt auf die Zahl der Beobachtungen dieser Form. Prinzipiell ist bei einer solchen Art der Berechnung zu befürchten, daß die Formen, die für ergiebige Lagerstätten charakteristisch sind, gegenüber solchen bevorzugt werden, die an kleinen oder weniger abgesuchten Lagerstätten auftreten. Auch ist der Fall sehr wohl denkbar, daß eine an sich seltenere Kombination öfter beschrieben wird als eine häufiger auftretende. Infolgedessen wurde für diese Arbeit eine andere Berechnungsart gewählt, nämlich die der Persistenz für jede Form. Die Anhaltspunkte für diese Art der statistischen Verwertung verdankt der Autor der großen Freundlichkeit von Herrn Prof. P. Niggli, der ihm ein noch ungedrucktes Manuskript zur Verfügung stellte, worin diese neue Methode erläutert und näher begründet wird.

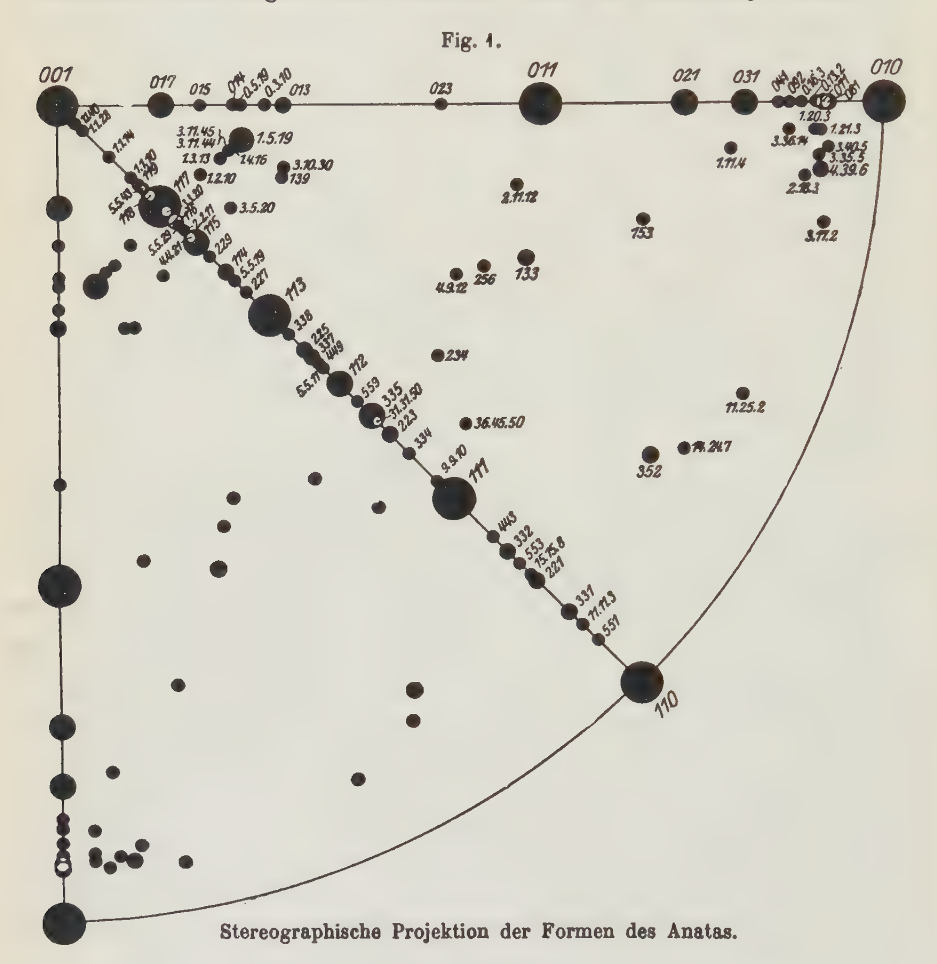
Unter »kombinatorischer Persistenz« (im folgenden kurzweg Persistenz genannt) einer Form ist zu verstehen die Anzahl von verschiedenen Kombinationen, in denen diese Form auftritt, ausgedrückt in Prozenten der Gesamtzahl der verschiedenen Kombinationen des betreffenden Minerals. Jede Kombination wird also nur einmal verwertet für eine gegebene Form. Die Persistenz gibt demnach an, in wieviel verschiedenen Kombinationen eine Form erscheint (persistent ist), so daß ein numerischer Wert geschaffen wird für ihre funktionelle Wichtigkeit unter verschiedenen Entstehungsbedingungen. Es ist klar, daß die Grundlage einer solchen Berechnung weniger abhängig von Zufälligkeiten der Veröffentlichung des Beobachtungsmaterials sein muß als irgendeine Methode, welche die Zahl der Beobachtungen (resp. publizierten Beobachtungen) direkt in Rechnung setzt. Es ist ferner selbstverständlich, daß auch für Kombinationen mehrerer Formen Persistenzwerte berechnet werden können, die in ganz analoger Weise zu deuten sind wie die der einzelnen Formen.

Naturgemäß ist eine solche Betrachtungsweise prinzipiell verschieden von einer, die auf die absolute Häufigkeit des Auftretens einer Form abstellt. Man versucht, wie der Name schon sagt, das Beharrende in der Mannigfaltigkeit herauszuschälen. Eine Form, die nur in den häufigsten Kombinationen auftritt, wird in den Hintergrund treten gegenüber einer

1) Verhandl. d. Naturhist. Med. Vereins z. Heidelberg, N. F. X. Bd., 1. Heft: »Über Kristallformen des Anatas«.

Form, die in vielen an sich vielleicht untergeordneten Kombinationen vorhanden ist. Es sollte daher der Persistenzbetrachtung eine Untersuchung parallel gehen, welche über die Häufigkeit der in Betracht gezogenen Kombinationen Auskunft gibt. Auch diese Untersuchung ist geplant. Für die nächsten Anwendungen scheint sie noch nicht von Bedeutung zu sein.

Fig. 1.



Stereographische Projektion der Formen des Anatas.

II. Anatas.

A. Morphologie.

1. Formenentwicklung.

Allgemeines. Eine Zusammenstellung der großen auf die Kristallographie des Anatas sich beziehenden Literatur findet sich sowohl bei C. Hintze, »Handbuch der Mineralogie«, wie auch tabellarisch und chronologisch geordnet bei M. Henglein (a. a. O.), so daß an dieser Stelle von einer solchen Abstand genommen werden konnte. In Tabelle 1 finden

Tabelle 1.

Verzeichnis der Formen von Anatas.

Nr.		Form	Zahl der Kombinationen	P	F
1	*c*	001	80	50,0	65,0
2	*a*	010	41	25,8	12,0
3	*m*	110	33	20,7	16,5
4	*o*	017	16	10,1	16,5
5	*u*	015	1	0,6	1,5
6	*U*	014	3	1,9	3,0
7	ξ	0.5.19	3	1,9	4,5
8	*R*	0.3.10	1	0,6	1,5
9	*x*	013	10	6,3	6,0
10		012			
11	𝔈	023	1	0,6	1,5
12	*e*	011	77	48,4	27,5
13	*q*	021	14	8,8	7,5
14	*d*	031	19	12,0	13,5
15	*M*	041	1	0,6	1,5
16	γ	092	1	0,6	3,0
17		0.16.3	—	—	1,5
18	*G*	0.13.2	3	1,9	1,5
19	*g*	071	4	2,5	1,5
20	*E*	081	5	3,1	1,5
21	ϱ	1.1.40	2	1,3	3,0
22	ν	1.1.28	2	1,3	3,0
23	μ	1.1.14	2	1,3	3,0
24	*l*	1.1.10	3	1,9	1,5
25	α	119	7	4,4	1,5
26		5.5.43	1	0,6	1,5
27	π	118	2	1,3	1,5
28	*v*	117	58	36,5	27,5
29	*V*	3.3.20	1	0,6	1,5
30	*i*	116	8	5,0	4,5
31		5.5.29	2	1,3	1,5
32	*N*	2.2.11	1	0,6	1,5
33	𝔠	4.4.21	—	—	1,5
34	*r*	115	28	17,6	18,5
35	Δ	229	3	1,9	1,5
36	*f*	114	9	5,7	4,5
37	*F*	5.5.19	1	0,6	1,5
38	*n*	227	2	1,3	3,0
39	*z*	113	50	3,5	22,5
40		338	1	0,6	1,5
41	ψ	225	6	3,8	6,0
42	Ψ	5.5.12	1	0,6	1,5
43	χ	337	5	3,1	7,5
44		449	—	—	1,5
45	*X*	5.5.11	1	0,6	1,5
46	*k*	112	23	14,5	18,0
47		7.7.13			
48	ϰ	559	—	—	1,5
49	ε	335	23	14,5	3,0
50	𝔎	31.31.50	—	—	1,5
51	η	223	6	3,8	3,0
52	*A*	334	—	—	1,5
53	*Z*	9.9.10	—	—	1,5
54	*p*	111	129	81,2	98,5
55		776			
56		443	1	0,6	1,5
57	*H*	332	1	0,6	1,5
58		553	1	0,6	1,5
59	*P*	15.15.8	3	1,9	3,0
60	*w*	221	11	6,9	1,5
61	δ	331	6	3,8	1,5
62	*Q*	11.11.3	—	—	1,5
63	𝔯	551	—	—	1,5
64		13.13.2			
65		19.19.2			
66		36.45.50	1	0,6	1,5
67		234	—	—	1,5
68	ϑ	352	11	6,9	3,0
69	*C*	3.5.20	2	1,3	1,5
70		14.24.7	—	—	1,5
71		126			
72		1.2.10	3	1,9	3,0
73	𝔮	4.9.12	—	—	1,5
74	*L*	11.25.5	1	0,6	1,5
75	β	256	1	0,6	1,5
76	𝔱	133	9	5,7	3,0
77	φ	139	2	1,3	1,5
78	*b*	1.3.13	1	0,6	1,5
79		3.10.30	1	0,6	1,5
80	𝔭	3.11.44	1	0,6	1,5
81	𝔰	3.11.45	—	—	1,5
82	𝔑	1.4.16	—	—	1,5
83	*h*	153	1	0,6	1,5
84	*s*	1.5.19	25	15,7	15,0
85	*T*	2.11.12	1	0,6	1,5
86	*B*	3.17.2	1	0,6	1,5
87	𝔓	2.18.3	—	—	1,5
88	ω	1.39.6	4	2,5	1,5
89	*D*	1.11.4	1	0,6	1,5
90	*Y*	3.35.5	1	0,6	1,5
91	*W*	3.40.5	1	0,6	1,5
92		1.20.3	—	—	1,5
93	*t*	1.21.3	3	1,9	1,5
94		3.63.14	1	0,6	1,5
95		3.180.20	1	0,6	1,5

sich die bisher bekannten Formen vereinigt, wobei nicht unterschieden wurde zwischen »sicheren« und »unsicheren« Formen, da letztere, die vielfach Vizinalen oder Oszillationsflächen darstellen, unter Umständen das Bild der Wachstumsbestrebungen eines Minerals in wertvoller Weise vervollkommnen können[1]. Jeder Form ist die Zahl der verschiedenen Kombinationen, an denen sie teilnimmt, beigeschrieben, sowie die daraus berechnete Persistenzzahl (P). Über die Bedeutung der Zahlen unter F (sogenannte Fundortspersistenzwerte) siehe weiter unten S. 567. Alle Angaben über Kombinationen sind der Tabelle 2 entnommen, in welcher alle dem Autor bekannten Anataskombinationen vereinigt sind. Tabelle 3 enthält des weiteren die Formen nach ihrer Persistenz geordnet.

Tabelle 2.

Verzeichnis der Kombinationen von Anatas.

Nr.	1 Form	Nr.	2 Formen	Nr.	3 Formen
1	{111}	4	{001} {111}	22	{001} {111} {011}
2	{112}	5	{001} {017}	23	{001} {111} {117}
3	{117}	6	{111} {011}	24	{001} {111} {113}
		7	{111} {117}	25	{001} {111} {010}
		8	{111} {113}	26	{001} {111} {110}
		9	{111} {110}	27	{001} {111} {115}
		10	{111} {115}	28	{001} {111} {1.5.19}
		11	{111} {1.5.19}	29	{001} {111} {112}
		12	{111} {031}	30	{001} {111} {013}
		13	{111} {112}	31	{001} {111} {021}
		14	{111} {013}	32	{001} {111} {337}
		15	{111} {225}	33	{001} {011} {110}
		16	{111} {3.5.20}	34	{001} {113} {115}
		17	{111} {335}	35	{001} {117} {1.5.19}
		18	{010} {113}	36	{111} {011} {017}
		19	{010} {223}	37	{111} {011} {113}
		20	{112} {017}	38	{111} {117} {115}
		21	{114} {014}	39	{111} {117} {1.5.19}
				40	{111} {113} {110}
				41	{111} {113} {021}
				42	{111} {112} {017}
				43	{111} {112} {225}
				44	{011} {010} {223}
				45	{113} {010} {223}
				46	{010} {115} {112}
				47	{010} {335} {229}
				48	{010} {335} {116}
				49	{010} {114} {112}

[1]) Von der Goldschmidtschen Schule scheinen auch Formen als unsicher angegeben zu werden, lediglich weil sie mit einer bestimmten Theorie nicht übereinstimmen.

Nr.	4 Formen			
50	{001}	{111}	{011}	{117}
51	{001}	{111}	{011}	{113}
52	{001}	{111}	{011}	{010}
53	{001}	{111}	{011}	{115}
54	{001}	{111}	{011}	{031}
55	{001}	{111}	{011}	{013}
56	{001}	{111}	{011}	{021}
57	{001}	{111}	{011}	{110}
58	{001}	{111}	{117}	{113}
59	{001}	{111}	{117}	{031}
60	{001}	{111}	{117}	{114}
61	{001}	{111}	{117}	{225}
62	{001}	{111}	{113}	{115}
63	{001}	{111}	{113}	{110}
64	{001}	{111}	{113}	{013}
65	{001}	{111}	{115}	{1.5.19}
66	{001}	{111}	{115}	{1.1.10}
67	{001}	{111}	{1.5.19}	{031}
68	{001}	{111}	{112}	{017}
69	{001}	{111}	{110}	{337}
70	{001}	{111}	{014}	{352}
71	{111}	{011}	{117}	{010}
72	{111}	{011}	{117}	{1.5.19}
73	{111}	{011}	{117}	{031}
74	{111}	{011}	{113}	{110}
75	{111}	{011}	{112}	{017}
76	{111}	{117}	{113}	{115}
77	{111}	{117}	{017}	{021}
78	{111}	{010}	{112}	{114}
*79	{111}	{010}	{113}	{335}
80	{011}	{117}	{017}	{337}
81	{113}	{010}	{335}	{0.13.2}
82	{010}	{335}	{133}	{114}
83	{010}	{335}	{229}	{081}
84	{010}	{335}	{114}	{081}

Nr.	5 Formen				
85	{001}	{111}	{011}	{117}	{115}
86	{001}	{111}	{011}	{117}	{031}
87	{001}	{111}	{011}	{117}	{021}
88	{001}	{111}	{011}	{113}	{110}
89	{001}	{111}	{011}	{010}	{1.1.14}
90	{001}	{111}	{011}	{115}	{1.5.19}
91	{001}	{111}	{011}	{115}	{021}
92	{001}	{111}	{011}	{1.5.19}	{031}
93	{001}	{111}	{117}	{1.5.19}	{5.5.19}
94	{001}	{111}	{117}	{1.5.19}	{319}
95	{001}	{111}	{115}	{1.5.19}	{021}
96	{001}	{111}	{115}	{021}	{3.5.20}
97	{001}	{111}	{113}	{112}	{110}
98	{001}	{111}	{227}	{331}	{3.3.20}
99	{111}	{011}	{117}	{113}	{116}
100	{111}	{011}	{117}	{013}	{319}
101	{111}	{011}	{010}	{110}	{021}
102	{111}	{011}	{113}	{031}	{223}
103	{111}	{011}	{115}	{335}	{1.1.10}
104	{111}	{011}	{115}	{031}	{3.11.44}
105	{111}	{011}	{115}	{021}	{1.5.19}
106	{111}	{011}	{110}	{031}	{337}
107	{111}	{117}	{113}	{116}	{15.15.8}
108	{111}	{117}	{113}	{112}	{225}
109	{111}	{010}	{110}	{112}	{221}
110	{011}	{117}	{113}	{010}	{110}
*111	{011}	{117}	{335}	{010}	{3.180.20}

Nr.	6 Formen
*112	{001} {111} {011} {117} {010} {3.10.30}
113	{001} {111} {011} {117} {1.5.19} {031}
114	{001} {111} {011} {117} {1.5.19} {017}
115	{001} {111} {011} {117} {1.5.19} {0.5.19}
116	{001} {111} {011} {117} {017} {013}
117	{001} {111} {011} {117} {017} {1.11.4}
118	{001} {111} {011} {115} {015} {021}
119	{001} {111} {011} {010} {110} {021}
120	{001} {111} {113} {110} {116} {013}
121	{001} {111} {113} {110} {115} {1.5.19}
122	{111} {011} {117} {113} {010} {110}
123	{111} {011} {117} {113} {010} {116}
124	{111} {011} {117} {113} {116} {15.15.8}
125	{111} {011} {117} {010} {335} {15.15.8}
126	{111} {011} {115} {335} {133} {1.1.10}
*127	{111} {117} {113} {110} {119} {5.5.43}
*128	{011} {113} {010} {335} {352} {5.5.29}

Nr.	7 Formen
129	{001} {111} {011} {117} {1.5.19} {031} {227}
130	{001} {111} {011} {117} {1.5.19} {017} {114}
131	{001} {111} {011} {117} {110} {115} {021}
132	{001} {111} {117} {113} {110} {115} {225}
*133	{001} {111} {117} {115} {1.5.19} {014} {338}
134	{001} {111} {113} {115} {112} {5.5.11} {5.5.12}
135	{001} {011} {113} {110} {013} {114} {119}
136	{001} {011} {113} {010} {112} {335} {133}
137	{111} {011} {117} {113} {010} {110} {331}
*138	{011} {113} {010} {335} {352} {5.5.29} {3.63.14}

Nr.	8 Formen
139	{001} {111} {011} {117} {1.5.19} {031} {116} {119}
140	{001} {111} {011} {117} {1.5.19} {112} {017} {1.2.10}
141	{001} {111} {011} {117} {1.5.19} {115} {031} {0.5.19}
142	{001} {111} {011} {113} {110} {115} {031} {225}
143	{111} {011} {113} {010} {133} {071} {1.21.3} {4.39.6}
144	{113} {010} {335} {133} {071} {081} {1.21.3} {0.13.2}

Nr.	9 Formen
145	{111} {011} {113} {010} {115} {335} {352} {0.13.2} {3.17.2}

Nr. 10 Formen

146 {001} {111} {011} {117} {1.5.19} {112} {017} {1.2.10} {337} {2.2.11}
147 {001} {111} {117} {113} {110} {112} {335} {221} {331} {223}
*148 {111} {011} {117} {113} {010} {110} {119} {331} {013} {36.45.50}
149 {111} {011} {117} {113} {010} {110} {335} {221} {352} {4.39.6}
150 {111} {011} {117} {113} {110} {112} {221} {331} {119} {352}
151 {111} {011} {117} {010} {110} {335} {221} {352} {081} {4.39.6}

Nr. 11 Formen

152 {001} {111} {011} {117} {031} {017} {013} {0.5.19} {1.1.28} {1.1.40} {092}
153 {111} {011} {117} {010} {110} {031} {221} {352} {335} {229} {443}
154 {111} {011} {113} {010} {335} {221} {133} {071} {4.39.6} {1.21.3} {256}
155 {111} {011} {113} {010} {112} {221} {133} {119} {153} {223} {352}

Nr. 12 Formen

156 {001} {111} {110} {335} {221} {133} {041} {553} {352} {081} {3.35.5} {3.40.5}

13 Formen

Nr. 14 Formen

157 {001} {111} {011} {117} {113} {110} {031} {112} {221} {114} {116} {118} {331} {352}
158 {001} {011} {113} {112} {221} {133} {021} {332} {023} {071} {1.1.14} {0.3.10} {11.25.5} {2.11.12}

Nr. 15 Formen

159 {001} {111} {011} {117} {113} {110} {1.5.19} {031} {017} {119} {118} {1.3.13} {1.2.10} {1.1.40} {1.1.28}

Folgende Formen, die in obiger Tabelle enthalten sind, sind in der Zusammenstellung von Henglein noch nicht angeführt. Es werden deshalb die bezüglichen Literaturnachweise hier zusammengestellt. Die mit einem * versehenen Formen sind erst aufgenommen worden, nachdem die statistische Ausarbeitung vollendet war, und sind im weiteren nicht mehr berücksichtigt. Ihre Verarbeitung würde die Zahlenwerte etwas verändern, doch ist es ganz bezeichnend, daß diese neuen Formen durchaus im Rahmen der schon bekannten bleiben und das Bild, wie es die folgende Untersuchung ergibt, in keiner Weise verschieben würden.

* 012 H. Buttgenbach, 1913, Bull. Soc. Geol. Belg. XL, 378, zitiert n. H. P. Whitlock, 1922, Bull. Amer. Mus. Nat. Hist. XLVI, 205.
0.16.3 G. Cesaro, 1907, Bull. Ac. Belg. 313—339. Ref. diese Zeitschrift XLVI, 485.
5.5.43 R. W. Harre, 1906, diese Zeitschrift XLII, 282.
5.5.29 R. W. Harre, loc. cit.
338 G. Cesaro, 1907, Bull. Ac. Belg. 336; ferner nach Whitlock, loc. cit.: O. C. Farrington and E. W. Tillotson, 1908, Field Col. Mus. geol. III. Nr. 7, 150.

	449	W. Prinz, 1907, Bull. Ac. Belg. 706. Ref. diese Zeitschrift XLVI, 486.
*	7.7.13	J. Schetelig, 1913, Norsk Geol. Tidsskrift II (III) 38, Zitat n. Whitlock, wie oben.
*	776	J. Schetelig, loc. cit.
*	13.13.2	J. Schetelig, loc. cit.
*	19.19.2	J. Schetelig, loc. cit.
	36.45.50	R. W. Harre, loc. cit.
	234	Dem Atlas d. Kristallformen von V. Goldschmidt entnommen, dort nach Penfield (Kunz) 1892 [Am Journ. 43].
*	126	H. Buttgenbach, loc. cit.
	3.10.30	L. Colomba, 1909, Riv. Min. Ital. XXXVIII, 50. Ref. diese Zeitschrift L, 498.
	1.20.3	Dem Atlas der Kristallformen von V. Goldschmidt entnommen, dort nach V. v. Zepharovich 1880 [Lotos N. F. 2].
	3.63.14	R. W. Harre, loc. cit.
	3.180.20	R. W. Harre, loc. cit.

Die Literaturnachweise für die in der Tabelle 2 enthaltenen Kombinationen sind der Zusammenstellung der Kombinationen in der Arbeit von Henglein zu entnehmen. Nur die folgenden acht Kombinationen sind neu aufgenommen worden.

Nr. 79	angegeben	von	R. W. Harre, loc. cit.
» 111	»	»	R. W. Harre, loc. cit.
» 112	»	»	L. Colomba, loc. cit.
» 127	»	»	R. W. Harre, loc. cit.
» 128	»	»	R. W. Harre, loc. cit.
» 133	»	»	G. Cesaro, loc. cit.
» 138	»	»	R. W. Harre, loc. cit.
» 148	»	»	R. W. Harre, loc. cit.

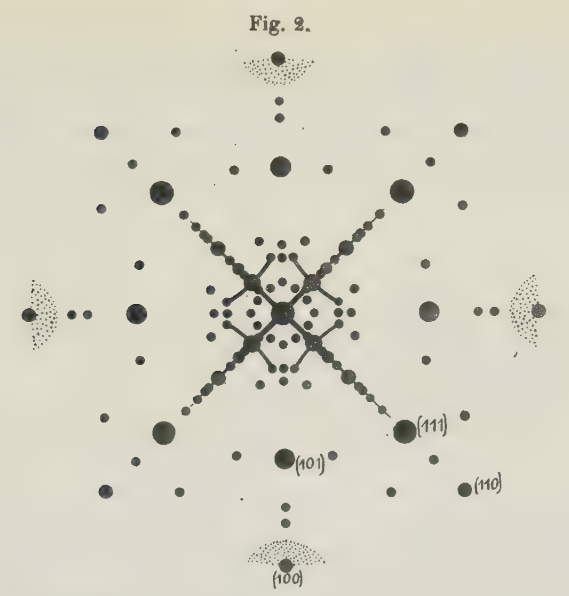
Tabelle 3.

Anatasformen nach Persistenzzahlen geordnet.

Form	111	001	011	117	113	010	110	115	1.5.19	112
Persist.	81,2	50,0	48,4	36,5	31,5	25,8	21,7	17,6	15,7	14,5
Form	335	031	017	021	221	352	013	114	133	116
Persist.	14,5	12,0	10,1	8,8	6,9	6,9	6,3	5,7	5,7	5,0
Form	119	225	223	331	081	337	071	4.39.6	014	0.5.19
Persist.	4,4	3,8	3,8	3,8	3,1	3,1	2,5	2,5	1,9	1,9
Form	0.13.2	1.1.10	229	15.15.8	1.2.10	1.21.3	1.1.40	1.1.28	1.1.14	118
Persist.	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,3	1,3	1.3	1,3
Form	5.5.29	227	3.5.20	139						
Persist.	1,3	1,3	1,3	1,3						

Alle übrigen Formen haben die Persistenzzahl 0,6

Fig. 2.



Schematische Übersichtsprojektion der Anatasformen.

Tabelle 4.

Verteilung der Anatasformen auf die tetragonalen Hauptformen.

	a	b	c	d
Basis	1,1%	2,3%	5,0%	7,7%
Tetr. Prisma I. St.	1,1%	2,3%	5,0%	7,7%
Tetr. Prisma II. St.	1,1%	2,3%	5,0%	7,7%
Ditetr. Prismen	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Tetr. Bipyramiden I. St.	46,1%	52,2%	45,0%	46,1%
Tetr. Bipyramiden II. St.	18,0%	22,7%	25,0%	23,1%
Ditetr. Bipyramiden	32,6%	18,2%	15,0%	7,7%
	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

Bei d. Berechn. a sind alle Formen in Rechnung gesetzt.
» » » b » » » mit Persistenz über 0,6 aufgenommen
» » » c » » » » » » 5,0 »
» » » d » » » » » » 10,0 »

Um ein erstes Bild der Formenentwicklung vom Anatas zu gewinnen, können die 89 Formen auf die Art ihrer Zugehörigkeit zu den tetragonalen Hauptformen untersucht werden (Tabelle 4 a, b, c, d). Werden alle Formen in Rechnung gezogen, so stellen sich die tetragonalen Bipyramiden I. Stel-

lung an die Spitze mit 46,1 % der Formen; ditetragonale Bipyramiden folgen mit 32,6 %, dann die tetragonalen Bipyramiden II. Stellung mit 18,0 %. Ditetragonale Prismen fehlen vollständig. Sobald nur in einer Kombination beobachtete Formen (Persistenz 0,6) ausgeschaltet werden, so vertauschen ditetragonale Bipyramiden und tetragonale Bipyramiden II. Stellung den Rang in der Liste, und bei weiterer Einschränkung auf Formen mit Persistenzwerten von über 5 resp. von über 10 ist eine weitere Abnahme der ditetragonalen Bipyramiden zu verzeichnen, bei ungefähr gleichbleibenden Zahlen für die tetragonalen Bipyramiden II. Stellung. Die tetragonalen Bipyramiden I. Stellung verhalten sich durchweg sehr konstant an Zahl und rangieren weit über allen anderen Formen.

Daraus ergibt sich ganz unzweideutig:

Beim Anatas überwiegen tetragonale Bipyramiden I. Stellung sowohl an Zahl wie an Persistenz sehr erheblich über alle anderen Formen. Den zweiten Rang nehmen in bezug auf Persistenz die tetragonalen Bipyramiden II. Stellung ein; die ziemlich vielen beobachteten ditetragonalen Bipyramiden sind mit ganz wenigen bemerkenswerten Ausnahmen von niederster Persistenz. Basis und tetragonale Prismen I. und II. Stellung haben hohe Persistenz; weitere Prismen fehlen vollständig.

Die einzelnen Formen. Eine Besprechung der einzelnen Formen kann am besten nach Zonen erfolgen, wobei sich auch herausstellen muß, wie sich diese in bezug auf das Wachstum verhalten.

Zone [001]. Das bereits hervorgehobene Fehlen dieser Zone muß als ein ganz charakteristisches Merkmal des Wachstums von Anatas angesehen werden. Es liegt ein frappanter Kontrast zum Rutil vor, an dem gerade diese Zone besonders hervortritt. Die beiden vorhandenen Prismen {010} und {110} sind als Abschlüsse der beiden Bipyramidenzonen zu betrachten, die kontinuierlich bis hinunter zu den Prismen besetzt sind. Auf Grund der Persistenzzahlen läßt sich kaum zwischen den beiden unterscheiden, doch erweisen sie sich in bezug auf zugehörige Vizinalflächen als different. Währenddem {110} kaum solche aufweist, ist die Form {010} von einer beträchtlichen Zahl von Vizinalen umgeben. In Betracht kommen folgende Formen:

{092}, {0.16.3}, {0.13.2}, {071}, {081}, {3.17.2}, {2.18.3}, {4.39.6}, {3.35.5}, {3.40.5}, {1.20.3}, {1.21.3}, {3.63.14}.

Sie zeigen, daß der Übergang in die Entwicklungszone[1]) der Bipyramiden II. Stellung ein ganz gradueller ist, daß aber auch außerhalb dieser Zone Entwicklungsmöglichkeiten in der nächsten Umgebung des Prismas vorhanden sind. Da jedoch keine anderen Prismen als Vizinalen zu verzeichnen sind, darf dies nur als eine gewisse Unstabilität der Prismenlage gegenüber der c-Achse aufgefaßt werden.

Zone [110]. Diese ist bereits als stärkste Entwicklungszone charakterisiert worden. Zur Übersicht werden die hierhergehörigen Formen noch einmal zusammengestellt. Fig. 3 stellt unter Berücksichtigung der Winkelverhältnisse die Persistenzverteilung in graphischer Form dar.

---

1) Der Ausdruck »Entwicklung« wird hier für das Entstehen einer Fläche am Kristall benutzt und hat also eine der »Wachstumsgeschwindigkeit« entgegengesetzte Bedeutung, indem es die langsam wachsenden Flächen sind, die sich am Kristall als Umgrenzungselemente einstellen.

Unter »Entwicklungszone« wird demnach eine Zone zu verstehen sein, in welcher eine besonders starke Entwicklung von Flächen statthat. Der Ausdruck enthält also eine ganz bestimmte Voraussetzung über die Genese der in der Zone vorhandenen Formen und wird nicht ohne weiteres auf jede Zone anzuwenden sein, auch dann nicht, wenn diese formenreich ist. Grundvoraussetzung ist eben, daß die Zone, während des Wachstumsvorganges, als solche hervortritt. Es wird im Laufe dieser Arbeit gezeigt werden, daß etwa folgende Eigenschaften einer Entwicklungszone im allgemeinen zukommen:

a) Sie ist sehr dicht mit Formen besetzt; es sind mit anderen Worten eine große Anzahl von Formen in ihr bekannt geworden. Diese Formen zeigen weitgehende regelmäßige Verteilung in der Zone, d. h. sie ist

b) sehr gleichmäßig mit Formen besetzt.

c) Von den auftretenden Formen besitzen eine Anzahl hohe bis höchste Persistenz.

d) Die Zone ist an den allermeisten Kristalltypen vertreten (d. h. die Zonenachse ist in unter sich parallelen Kanten vorhanden) und beherrscht in zahlreichen Fällen den Habitus. Letzteres rührt z. T. von der Erscheinung her, daß mit Vorliebe

e) mehrere oder viele Formen der Zone gleichzeitig auftreten. Demgegenüber kann aber auch festgestellt werden, daß

f) gewisse Formen gern allein und für mehrere andere stellvertretend erscheinen.

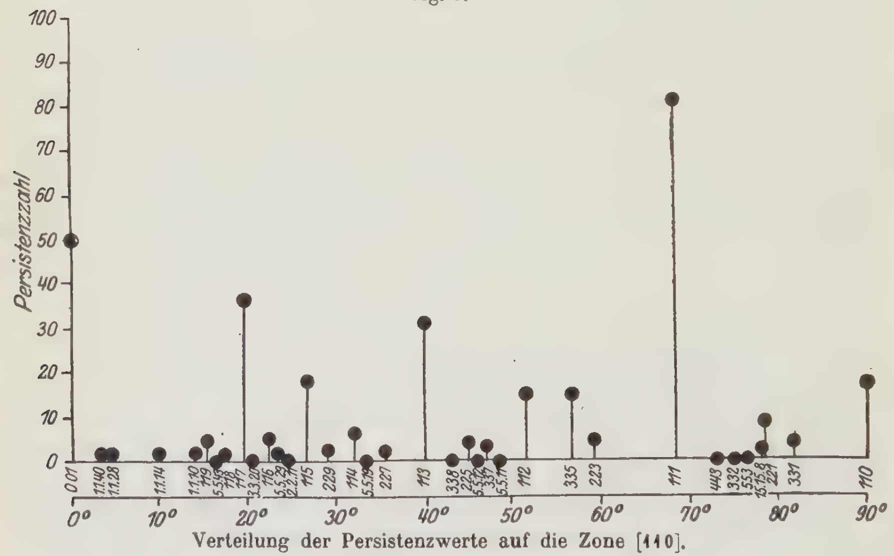
Besonders die Punkte a, b, c machen es wahrscheinlich, daß die bloße Zugehörigkeit einer Form zu einer solchen Zone einen günstigen Umstand für ihr Zustandekommen bedeutet.

Tabelle 5.

Zone [110].

Form	001	1.1.40	1.1.28	1.1.14	1.1.10	119	5.5.43	118
Persist.	50,0	1,3	1,3	1,3	1,9	4,4	0,6	1,3
Form	117	3.3.20	116	5.5.29	2.2.11	4.4.21	115	229
Persist.	36,5	0,6	5,0	1,3	0,6	—	17,6	1,9
Form	114	5.5.19	227	113	338	225	5.5.12	337
Persist.	5,7	0,6	1,3	31,5	0,6	3,8	0,6	3,1
Form	449	5.5.11	112	559	335	31.31.50	223	334
Persist.	—	0,6	14,5	—	14,5	—	3,8	—
Form	9.9.10	111	443	332	553	15.15.8	221	331
Persist.	—	81,2	0,6	0,6	0,6	1,9	6,9	3,1
Form	11.11.3	551	110					
Persist.	—	—	20,7					

Fig. 3.



Verteilung der Persistenzwerte auf die Zone [110].

Die Verteilung der Formen über die ganze Zone, die besonders prägnant aus der Figur hervorgeht, läßt die Annahme berechtigt erscheinen, daß hier eine ihrem Wesen nach kontinuierliche Entwicklungszone vorliegt. Interessant ist die räumliche gleichmäßige Anordnung[1])

[1]) Die Verteilung der Formen dieser Zone ist von H. Baumhauer diskutiert worden (Zentralblatt f. Min. 1903, S. 665: »Über Flächenentwicklung und Kristallstruktur des rhombischen Schwefels und des Anatas«).

der persistentesten Formen, wie sie aus der Figur 3 und aus folgenden Zahlenwerten hervorgeht:

$$(001)/(117) = 19^\circ 44'; \qquad (117)/(113) = 20^\circ 13';$$
$$(113)/(111) = 28^\circ 21'; \qquad (111)/(110) = 21^\circ 42'.$$

Innerhalb jeder dieser Perioden und fast symmetrisch mit Bezug auf deren Endglieder treten Formen mittlerer Persistenz auf. Eine Gliederung der Zone ist nur mit etwelcher Willkür durchführbar, etwa in dem Sinne, daß der mittlere Teil von {117} bis {111}, welcher alle durch höhere Persistenz hervortretende Bipyramiden I. Stellung umfaßt, von den weniger persistenten oberen und unteren Teilen abzutrennen wäre. Es könnten dann die Formen von {1.1.40} bis {118} als der Basis verwandt betrachtet werden, und die spitzen Bipyramiden {443} bis {551} in entsprechender Weise dem Prisma I. Stellung. Inwieweit dies tatsächlich zutrifft, wird bei der Untersuchung der Anataskombinationen im nächsten Abschnitt noch festzustellen sein. Innerhalb der Zone macht sich ein gradueller Wandel in den Wachstumsverhältnissen geltend, indem die Persistenzmaxima gegen das Prisma hin deutlich kleiner werden. So lassen sich die hoch persistenten Formen (mit Werten von etwa 20—50), d. s. {001}, {117}, {113}, {110}, in dem Diagramm zu einer stetig fallenden Kurve vereinigen, desgleichen auch die Formen mittlerer Persistenz (etwa 10—20), nämlich {115}, {112}, {335}, eventuell auch {221}. Es deutet dies auf eine Zunahme von für die Entwicklung ungünstigen Verhältnissen in den unteren Zonenteilen. Diese Erscheinung entspricht auch dem Fehlen der Prismenzone als Entwicklungszone. Dabei fällt natürlich {111} mit dem extrem hohen Wert 81,2 gänzlich aus der Reihe heraus, und ist zweifellos als Form mit besonders günstigen Eigenschaften der Entwicklung (langsamstes Wachstum) zu betrachten.

Eine Gesetzmäßigkeit scheint bei der Betrachtung der Indizes der Formen, die als Maxima in der Fig. 3 auftreten, noch abgeleitet werden zu können. Es haben nämlich von den extrem-hoch und hoch persistenten Formen alle ohne Ausnahme lauter ungerade Indizes. Auch unter den Formen mittlerer Persistenz herrschen solche vor. Ausnahmen sind {112} und {221}.

Zone [010]. Die hierhergehörigen Formen sind die folgenden:

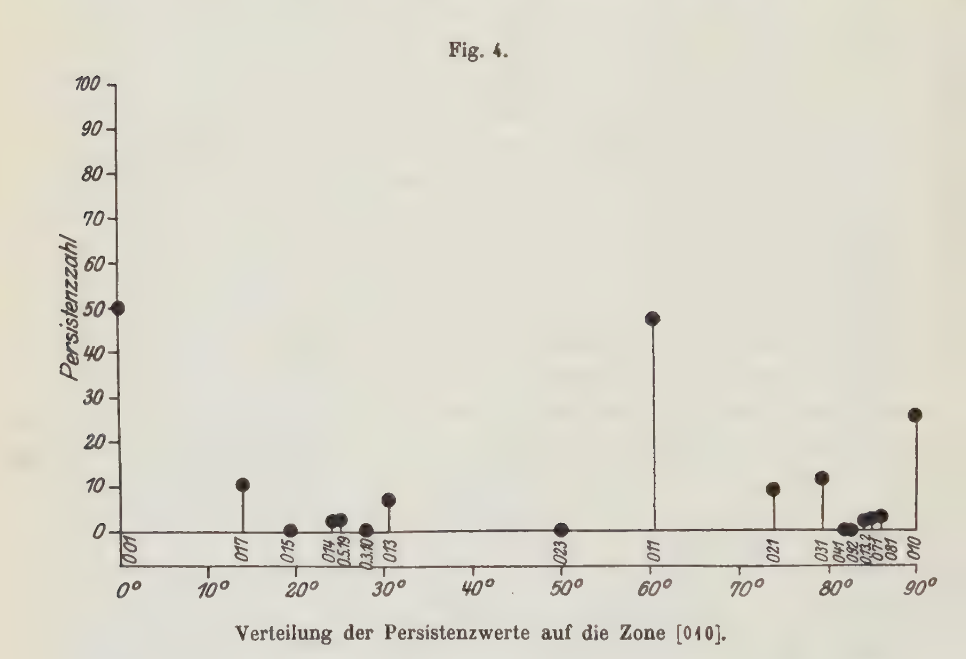
Tabelle 6.
Zone [010].

Form	001	017	015	014	0.5.19	0.3.10	013	023	011
Persist.	50,0	10,1	0,6	1,9	1,9	0,6	6,3	0,6	48,4
Form	021	031	041	092	0.16.3	0.13.2	071	081	010
Persist.	8,8	12,0	0,6	0,6	—	1,9	2,5	3,1	25,8

Figur 4 zeigt wiederum die Persistenzverteilung unter Berücksichtigung der Winkelverhältnisse.

Die Zone [010] kontrastiert mit Bezug auf Entwicklungseigenschaften recht erheblich mit der zuletzt besprochenen. Daß sie viel spärlicher mit Formen besetzt ist, geht bereits aus der Tabelle 4 hervor, und es zeigt der Vergleich mit den Bipyramiden I. Stellung, daß es sich meistens um bedeutend weniger persistente Formen handelt. Eine Ausnahme bildet {011}, die mit {111} und {001} zu den grundlegenden Formen der Anataskristallographie gehört. Es scheinen diese Tatsachen auf Entwicklungsverhältnisse zu deuten, die im allgemeinen schlechter sind als in der Zone

Fig. 4.



Verteilung der Persistenzwerte auf die Zone [010].

[110]. Vor allem aber ist es die Verteilung der Formen, die zeigt, daß hier keine Entwicklungszone vorliegt in dem Sinne, wie dies für [110] Gültigkeit hat; es findet sich hier die Regelmäßigkeit der räumlichen Lage, welche dem Kurvenverlauf in Figur 3 ein charakteristisches Gepräge gab, weder bei den Formen im allgemeinen noch bei denjenigen mit Persistenzmaxima wieder. Eine Tatsache, die etwas auffällig erscheint, ist, daß abgesehen von den spitzen Formen, die bereits dem Prisma II. Stellung zugeordnet wurden, die auftretenden Bipyramiden II. Stellung meistens als Kantenabstumpfung persistenterer Bipyramiden I. Stellung durch Komplikation der Indizes abgeleitet werden können. So entspricht

{017}	{117}
{015}	{115}
{014}	{114}
{013}	{113}
{023}	{223}
{011}	{111}
{021}	{221}
{031}	{331}

Ferner ist {0.5.19} die gerade Abstumpfung der auffallend persistenten Form {1.5.19}, auf welche noch näher eingegangen werden muß. Auf Grund dieser Übereinstimmung könnte vermutet werden, daß die Formen der Zone [010] hauptsächlich dann entwickelt werden, und zwar an Stelle von Kanten, wenn bei langsamen Wachstumsverhältnissen die entsprechenden Bipyramiden der anderen Zone entwickelt werden. Auch diese Frage läßt sich nur durch das Studium der Kombinationen beantworten.

Bei der ungleichmäßigen Verteilung der Persistenzmaxima gelingt es weniger gut als in der vorigen Zone, die Indizes der wichtigsten Formen einheitlich zu charakterisieren. Die stärkst persistenten Formen haben gerade Summe der Indizes mit nur ungeraden Indizes neben der Null.

Ein großer Teil der ditetragonalen Bipyramiden (von den Vizinalen zu {010} abgesehen) fällt in die Zonen [431] und [031].

Zone [431]. Diese Zone umfaßt die in der obersten Horizontalkolonne von Tabelle 7 zusammengestellten Formen. Die stärkste Entwicklung liegt zwischen {117} und {013}, währenddem zwischen {117} und {111} nur {139} auftritt, als Form, die sonst in keinem der beiden Hauptzonenverbände liegt. Die zwei symmetrischen Teilstücke der Zonen [431] und [341] ergänzen sich nun zu einer Flächenschar um die Form {117}, die auf der Übersichtsprojektion Fig. 2 den überaus charakteristischen »Kranz« von Flächen um die Basis erzeugt, und die ebenfalls aus Hengleins (a. a. O.) Zeichnung der Lichtzüge (stereographisches Reflexbild) am Anatas Tafel I, Fig. 19 seiner Arbeit deutlich hervorgeht.

Tabelle 7.

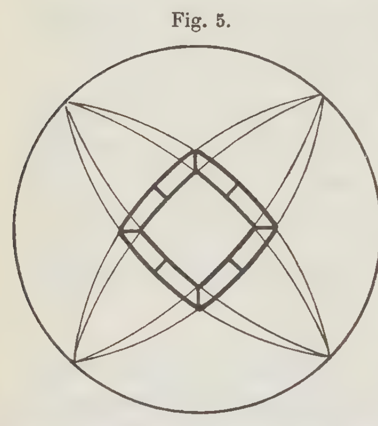
Zone [431] oder ? [*uuw*].

Form . .	111	139	014	117	1.2.10	1.3.13	3.11.45	1.4.16	1.5.19	013
Persistenz .	81,2	1,3	1,9	36,5	1,9	0,6	—	—	15,7	6,3
in d. Z. [551]				1.1.10	1.2.15	1.3.10	3.11.40	1.4.15	1.5.20	015
in d. Z. [10.10.3]				3.3.20	1.2.10	3.9.40	3.11.47	3.12.50	1.5.20	0.3.10
in d. Z. [331]				116	129	1.3.12	3.11.42	1.4.15	1.5.18	013

Die vier Teilstücke dieses Kranzes bestehen je aus zweien dieser Zonenteilstücke, und zwar schließen sich letztere derart aneinander an, daß sie bis auf weniges so liegen, als ob sie einer Zone [*uuw*] angehörten, deren zentral entwickelten Teil sie darstellen. Fig. 5 gibt eine solche Anordnung in rein schematischer Weise wieder. Sucht man die Zone [*uuw*] zahlenmäßig festzulegen, so ergibt sich als wahrscheinlichstes Symbol [10.10.3], eine Zone, die durch zwei Formen {3.3.20} und {0.3.10} am Anatas tatsächlich vertreten ist (siehe die Projektion Fig. 1), oder {331} mit den wichtigen Formen {116}, {013}.

Genau in die Zone [10.10.3] hinein würde passen die Form {1.5.20} an Stelle von {1.5.19}. Das erstere Symbol ist auch tatsächlich angegeben worden, und es hat sich bekanntlich um die Deutung eine Diskussion entsponnen, die dann zur endgültigen Beibehaltung von {1.5.19} führte. Es ist nun auffallend, daß dieselbe Form {1.5.20} einer zweiten Zone des Typus [*uuw*], nämlich [551] angehört, welche, indem sie die weitere Form {1.1.10} führt, die Zone der Bipyramiden I. Stellung gerade dort schneidet, wo die intensive Formenentwicklung um {117} einsetzt.

Fig. 5.



Entstehung eines »Formenkranzes« aus zwei Entwicklungszonen.

Die Gestaltung der Formenentwicklung in diesem Teil der Projektion erweckt durchaus den Eindruck, als ob eine Entwicklungszone [*uuw*] vorliegen würde, deren genaue Lage aus irgendeinem Grunde unbestimmt bleibt, so daß Oszillationen auftreten etwa zwischen den genannten Grenzen [551] und [331]. Auch dies ist in der Figur angedeutet. Daß innerhalb des durch Schwankungen von [*uuw*] geschaffenen Gürtels die Formenentwicklung sich der durch die überaus wichtigen Formen {117}, {111} bereits zum vornherein angedeutete Zone [431] anschließt, wäre dann leicht verständlich. Die tatsächlich zur Ausbildung gelangende Zone wäre als stellvertretend für die Entwicklungszone im eigentlichen Sinne des Wortes aufzufassen.

Schon nach ihrer räumlichen Lage (an den Spitzen des »Kranzes«) muß {1.5.19} stellvertretend für {1.5.20} die wichtigste Form unter den ditetragonalen Bipyramiden sein, was durch ihren Persistenzwert vollkommen bestätigt wird. {1.5.19} ist als eine für den Anatas durchaus charakteristische Form anzusehen, weshalb ein Versuch, den etwaigen Parallelismus zwischen Morphologie und Struktur festzustellen, ihr ganz besonders Rechnung tragen muß.

In Tabelle 7 sind auch noch die Formen, welche genau in die Zonen [551], [10.10.3], [331] passen würden, angegeben.

Zone [031]. Vorhanden sind die Formen {013}, {139}, {113}, {4.9.12}, {256}, {133}, {153}, {010}. Als neue wichtigere Form kommt lediglich {133} hinzu. Es ist also fraglich, ob diese Zone als Entwicklungszone in Betracht kommt. Die Form {3.10.30} ist wohl als Vizinale zu {139} zu betrachten und schließt sich somit der Zone an.

Zone [111]. Die Form {352} steht ziemlich vereinzelt da. Ihre Persistenz 6,9 verleiht ihr eine gewisse Wichtigkeit, doch ist es nicht möglich, sie in eine ausgedehntere Entwicklungszone einzuordnen. {352} gehört jedoch der Zone [111] an, die außerdem noch die Formen {110}, {011} und {112} führt, also relativ schwach entwickelt ist. Zu bemerken ist jedoch die hohe Persistenz der vorhandenen Formen, weshalb es noch zu untersuchen bleibt, ob die Zone gleichwohl bei der Entwicklung eine Rolle spielt. Es wird auf diese Frage bei den Kombinationen zurückzukommen sein.

Zone [011]. Sie führt neben {010}, {111}, {011} noch die Form {133} mit der Persistenzzahl 5,7. Die Fragestellung bezüglich des Vorhandenseins einer Entwicklungszone ist ganz ähnlich wie bei [111].

Als Ergebnis dieser vorläufigen Betrachtung der Anatasformen und -zonen ist festzuhalten, daß, neben den beiden Entwicklungszonen [110], [010] (von welchen erstere weit stärkere Besetzung und mehr kontinuierlichen Charakter aufweist), noch [551] als etwas unsichere und oszillierende Entwicklungszone in Betracht kommt. Es zeigt sich, daß die persistentesten Formen gerne lauter ungerade Indizes haben; wo dies nicht zutrifft, tritt gerne neben zwei ungeraden Indizes eine gerade Zahl oder 0 auf, so daß die Summe gerade wird. Die dritte Möglichkeit, gemischte Indizes bei ungerader Summe, ist bei persistenteren Formen seltener.

2. Die Kombinationen des Anatas.

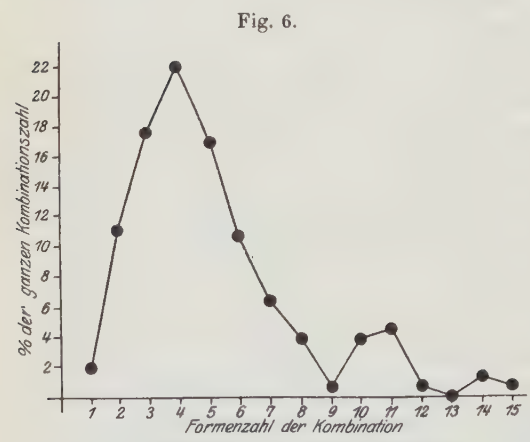
Nachdem nun die allgemeinen Züge der Entwicklungsbestrebungen an Hand von Einzelformen und Zonen festgestellt sein dürften, wird es notwendig sein, aus den natürlich auftretenden Formengruppen, den Kombinationen, nähere Einzelheiten zu gewinnen suchen. Gerade die Tatsache, daß man es hier im Gegensatz zum gesamten Formenkomplex mit Erscheinungen natürlicher Auswahl zu tun hat, verleiht einer solchen Analyse der Kombinationen einen besonderen Wert.

Zunächst ist ersichtlich, daß unter den in Tabelle 2 verzeichneten 159 Kombinationen solche mit 1—15 Formen bekannt sind, daß aber die Verteilung mit Bezug auf Formenreichtum eine stark ungleichmäßige ist. Es ergeben sich in Prozenten der 159 Kombinationen die Zahlenwerte, welche in Tabelle 8 vereinigt sind. Fig. 6 zeigt die Variation in graphischer Darstellung.

Tabelle 8.

Die	Kombinationen	zu	1 =	1,9 %	der	ganzen	Kombinationszahl
»	»	»	2 =	11,3 %	»	»	»
»	»	»	3 =	17,6 %	»	»	»
»	»	»	4 =	22,0 %	»	»	»
»	»	»	5 =	17,0 %	»	»	»
»	»	»	6 =	10,7 %	»	»	»
»	»	»	7 =	6,3 %	»	»	»
»	»	»	8 =	3,8 %	»	»	»
»	»	»	9 =	0,6 %	»	»	»
»	»	»	10 =	3,8 %	»	»	»
»	»	»	11 =	2,5 %	»	»	»
»	»	»	12 =	0,6 %	»	»	»
»	»	»	13 =	0,0 %	»	»	»
»	»	»	14 =	1,3 %	»	»	»
»	»	»	15 =	0,6 %	»	»	»
				100,0 %			

Fig. 6.



Kombinationszahl und Formenreichtum.
(Bemerkung: Für Kombinationen mit 11 Formen ist versehentlich der Wert 4,5 statt 2,5 eingetragen.)

Die sehr schwache Vertretung der komplizierten Kombinationen, bei denen rein mathematisch naturgemäß eine viel größere Mannigfaltigkeit erwartet werden könnte als bei den einfachen Kombinationen, deutet darauf hin, daß nur unter sehr speziellen Bedingungen des Wachstums eine Häufung der Formen statthat. Als normale Kombinationen sind solche aufzufassen mit etwa 2—6 Formen, wozu noch die sehr häufige, für sich auftretende Grundpyramide zu schlagen ist. Daß in der Tat das Steigen der Formenzahl gleichzeitig eine Abweichung vom normalen Typus durch Häufung wenig persi-

stenter Formen mit sich bringt, ergibt die Übersicht der Zusammensetzung der verschieden formenreichen Kombinationen in Tabelle 9. In dieser Tabelle bedeuten die Zahlen unter

a = Kombinationen von nur den 15 persistentesten Formen
b = » » diesen + eine weniger persistente Form
c = » » » + mehr als eine weniger persistente Form.

Tabelle 9.

Formenzahl	a	b	c
1	100%[1]	0%	0%
2	72%	22%	6%
3	71%	29%	0%
4	63%	26%	11%
5	48%	37%	15%
6	30%	41%	29%
7	10%	40%	50%
8	0%	50%	50%
9—15	0%	0%	100%

Sehr schön geht aus der Tabelle hervor, wie die wenig persistenten Formen, also solche, die nur in wenigen Kombinationen auftreten, an die formenreichen Kombinationen gebunden sind, womit der Parallelismus zwischen speziellen oder anormalen Wachstumsverhältnissen und wenig persistenten Formen dokumentiert erscheint.

Um die weitere Übersicht der Kombinationen zu erleichtern, ist eine Gruppierung nach ihrer Zusammensetzung vorgenommen worden, und zwar so, daß alle Kombinationen zu einer Gruppe vereinigt wurden, die eine gewisse Leitform führen. Als Leitformen wurden nicht die ganz hoch persistenten Formen gewählt, da wegen ihrer großen Verbreitung eine Gliederung illusorisch wird; gleich würde es sich verhalten, wenn zu niedrig persistente Formen als Leitformen gewählt würden. Am besten eignen sich Formen mit mittlerer bis hoher Persistenz, wie {117}, {113}, {010}, {110}, {115}. Auf Grund dieser Einteilung kann weiterhin unterschieden werden zwischen Kombinationen, die ausschließlich Bipyramiden (eventuell Basis) führen, und solchen, die neben Bipyramiden (eventuell Basis) noch Prismen aufweisen. Die erste Kategorie wird im weiteren als »rein pyra-

[1] Die % beziehen sich auf die Gesamtzahl der Kombinationen, die mit der betreffenden Formenzahl bekannt sind. So findet sich z. B. unter den 10 Kombinationen mit 7 Formen eine einzige mit lauter Formen, die den 15 persistentesten angehören = 10%; Kombinationen mit einer weniger persistenten Form finden sich 4mal = 40%, mit mehr als einer weniger persistenten Form 5mal = 50%.

midale« Gruppe, die zweite als »prismatische« Gruppe unterschieden. Das zahlenmäßige Verhältnis beider Gruppen zueinander ist folgendes:

»Rein pyramidale« Gruppe = 60%
»Prismatische« » = 40%.

Es herrscht somit die »rein pyramidale« Gruppe sehr über die andere vor, und zwar noch mehr, als aus den Zahlen hervorgeht, da, wie noch gezeigt wird, sehr viele Glieder der »prismatischen« Gruppe faktisch pyramidalen Habitus haben. Die Kristalle mit eigentlich prismatischem Habitus bilden wieder eine kleine höchst interessante Abteilung dieser Gruppe, von der noch die Rede sein wird. Es muß noch ganz besonders hervorgehoben werden, daß vorläufig die Kombinationsgruppen durchaus nicht als Kristalltypen gedacht sind. Die Wahl der Leitformen erfolgte willkürlich aus Rücksichten der Zweckmäßigkeit, und es muß erst die weitere Untersuchung zeigen, ob die Gruppen etwa auch mit Kristalltypen übereinstimmen.

Tabelle 10 faßt die Gruppen, die im weiteren zu unterscheiden sein werden, noch einmal zusammen, unter Hinzufügung ihrer Verbreitung unter den Kombinationen.

Tabelle 10.

Kombinationsgruppen.

Ia.	{117}	ohne	{113}, {115}	ohne Prismen	18,2%	
Ib.	{117}	»	{113}, {115}	mit »	3,8%	
IIa.	{113}	»	{117}, {115}	ohne »	5,0%	
IIb.	{113}	»	{117}, {115}	mit »	11,3%	der
IIIa.	{115}	»	{117}, {113}	ohne »	8,8%	gesamten
IIIb.	{115}	»	{117}, {113}	mit »	0,6%	Kombina-
IVa.	Pyramid. Mischgruppe			ohne »	7,6%	tionszahl.
IVb.	»	»		mit »	10,7%	
V.	Prismatische Gr. ohne pyramid. Leitform				13,9%	
VI.	Pyramidale Gruppe ohne Leitform				20,1%	
					100,0%	

Aus der Tabelle geht zunächst hervor, daß die Einteilung auf Grund der gewählten Leitformen tatsächlich eine praktisch verwertbare ist, indem einerseits 79,9% der Kombinationen von ihr umfaßt werden (nur die Gruppe VI hat keine Leitform und muß besonders analysiert werden), andererseits aber auch eine befriedigende Gliederung der Kombinationen erzielt wird.

Schon bei dieser summarischen Zusammenstellung zeigen sich einige Regelmäßigkeiten, die sich für die Aufstellung von Typen verwerten lassen werden. Vor allem auffällig ist die große Selbständigkeit der Form {117},

wie aus der Verbreitung der Gruppe Ia hervorgeht; ferner ist deutlich zu erkennen, wie die Bedeutung der pyramidalen Leitformen innerhalb der »rein pyramidalen« Gruppe von {117} über {115} nach {113} abnimmt, währenddem {113} bei Kombinationen der »prismatischen« Gruppe mehr Selbständigkeit besitzt als {117}.

Die genauere Analyse der Kombinationen läßt sich von zwei Gesichtspunkten aus durchführen, nämlich entweder von den Formen ausgehend, indem untersucht wird, wie sich jede Form innerhalb der Kombinationsgruppen verteilt, oder aber von den Kombinationsgruppen ausgehend, durch Zusammenstellung der Formen, welche an dem Aufbau jeder Gruppe beteiligt sind. Jede der beiden Arten der Untersuchung bietet ihre Vorteile, so daß sie hier nacheinander zur Anwendung gelangen.

Die Tabelle 11 gibt zunächst in übersichtlicher Zusammenstellung die Art der Zugehörigkeit jeder Form zu den verschiedenen Kombinationsgruppen. Die Zahlenwerte sind Prozente der ganzen Kombinationszahl jeder einzelnen Form und müssen sich deshalb in jeder Horizontalkolonne auf 100,0 summieren.

Die Anordnung ist so vorgenommen worden, daß in der Tabelle die Gruppen ohne Prisma links, diejenigen mit Prismen rechts zusammengefaßt sind, so daß der Vergleich der »rein pyramidalen« Gruppen mit den »prismatischen« erleichtert wird. Es machen sich zwischen diesen beiden Kategorien eine Anzahl Unterschiede bemerkbar, die etwa folgendermaßen gefaßt werden können.

Von den Formen, die als vizinal zu {010} bezeichnet worden sind, fallen die ditetragonalen Bipyramiden alle ohne Ausnahme in »prismatische« Kombinationen, diejenigen aus der Zone der Bipyramiden II. Stellung, zum weitaus größten Teil in solche Kombinationen. Es deutet dies darauf hin, daß die Trennung zwischen prismatischen und nicht prismatischen Kombinationen eine recht scharfe ist, und daß Zwischenglieder, in denen das Prisma II. Stellung durch seine Vizinalen vertreten ist, fehlen.

Die Basis ist zu 70,1 % in »rein pyramidalen«, also zu 29,9 % in »prismatischen« Kombinationen vertreten. Das entspricht einem Verhältnis von 2,35 : 1, währenddem die Zahl der »rein pyramidalen« Kombinationen zu »prismatischen« sich verhält wie 1,50 : 1 (siehe S. 544). Daraus ist ersichtlich, daß die Basis in »prismatischen« Kombinationen nicht unbeträchtlich seltener ist als in den anderen.

Unter den Bipyramiden II. Stellung sind die drei mittleren und höher persistenten Formen {011}, {021}, {031} unter den verschiedenen Gruppen zerstreut, allerdings mit Bevorzugung der »rein pyramidalen« Gruppen. Im übrigen aber trennen sich spitze und stumpfe Formen scharf voneinander, indem letztere sehr weitgehend den »rein pyramidalen« Gruppen, erstere aber den »prismatischen« angehören.

Tabelle 11.

Verteilung der Formen auf die Kombinationsgruppen.

Formen	Ia. Gruppe {117} ohne {115}, {113} ohne Prismen	IIIa. Gruppe {115} ohne {117}, {113} ohne Prismen	IIa. Gruppe {113} ohne {117}, {115} ohne Prismen	IVa. Pyramidale Mischgruppe ohne Prismen	VI. Pyramidale Gruppe ohne Leitform	Ib. Gruppe {117} ohne {115}, {113} mit Prismen	IIIb. Gruppe {115} ohne {117}, {113} mit Prismen	IIb. Gruppe {113} ohne {117}, {115} mit Prismen	IVb. Pyramidale Mischgruppe mit Prismen	Va. Gruppe {110} ohne pyramidale Leitform ohne {010}	Vb. Gruppe {010} ohne pyramidale Leitform ohne {110}	Vc. Gruppe {110} + {010} ohne pyramidale Leitform
(001)	26,3	8,8	5,0	10,0	20,0	1,2	—	7,5	10,0	6,3	3,7	1,2
(010)						17,1	2,4	26,8	17,1		29,3	7,3
(110)						6,1	—	21,2	12,4	21,2		9,1
(017)	56,2	—	—	—	37,5	—	—	—	6,3	—	—	—
(015)	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(014)	—	—	—	33,3	66,6	—	—	—	—	—	—	—
(0.5.19)	66,7	—	—	33,3	—	—	—	—	—	—	—	—
(0.3.10)	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(013)	30,0	—	10,0	—	30,0	—	—	20,0	10,0	—	—	—
(023)	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(011)	24,6	10,4	5,2	5,2	11,7	7,8	—	10,4	14,3	3,9	3,9	2,6
(021)	14,3	35,7	14,3	—	14,3	—	—	—	7,1	—	—	14,3
(031)	36,7	5,3	5,3	5,3	21,0	5,3	—	5,3	10,5	—	5,3	—
(041)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—
(092)	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(0.16.3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(0.13.2)	—	—	—	—	—	—	—	66,6	33,3	—	—	—
(071)	—	—	25,0	—	—	—	—	75,0	—	—	—	—
(081)	—	—	—	—	—	20,0	—	20,0	—	20,0	40,0	—
(1.1.40)	50,0	—	—	—	—	—	—	—	50,0	—	—	—
(1.1.28)	50,0	—	—	—	—	—	—	—	50,0	—	—	—
(1.1.14)	50,0	—	50,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(1.1.10)	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(119)	14,3	—	—	—	—	—	—	28,6	57,1	—	—	—
(5.5.43)	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—
(118)	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—
(117)	50,0			17,2		10,3			22,5			
(3.3.20)	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—
(116)	12,5	—	—	37,5	—	—	—	12,5	25,0	—	12,5	—
(5.5.29)	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—
(2.2.11)	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(4.4.21)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(115)		50,0		28,6			3,6		17,8			
(229)	—	—	—	—	—	33,3	—	—	—	—	66,6	—
(114)	22,2	—	—	—	11,1	—	—	11,1	11,1	—	44,5	—
(5.5.19)	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(227)	50,0	—	—	—	50,0	—	—	—	—	—	—	—
(113)			16,0	18,0				36,0	30,0			
(338)	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—
(225)	16,7	—	—	16,7	33,3	—	—	—	33,3	—	—	—
(5.5.12)	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—
(337)	40,0	—	—	—	20,0	—	—	—	—	—	40,0	—
(449)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(5.5.11)	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 11.
(Fortsetzung)

Formen	Ia. Gruppe {117} ohne {115}, {113} ohne Prismen	IIIa. Gruppe {115} ohne {117}, {113} ohne Prismen	IIa. Gruppe {113} ohne {117}, {115} ohne Prismen	IVa. Pyramidale Mischgruppe ohne Prismen	VI. Pyramidale Gruppe ohne Leitform	Ib. Gruppe {117} ohne {115}, {113} mit Prismen	IIIb. Gruppe {115} ohne {117}, {113} mit Prismen	IIb. Gruppe {113} ohne {117}, {115} mit Prismen	IVb. Pyramidale Mischgruppe mit Prismen	Va. Gruppe {110} ohne pyramidale Leitform ohne {010}	Vb. Gruppe {010 ohne pyramidale Leitform ohne {110}	Vc. Gruppe {110} + {010} ohne pyramidale Leitform
(112)	8,7	—	4,3	13,1	34,8	—	4,3	13,1	13,1	—	4,3	4,3
(559)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(335)	—	8,7	—	—	4,4	17,4	—	30,4	13,0	4,4	21,7	—
(31.31.50)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(223)	—	—	16,7	—	—	—	—	50,0	—	—	33,3	—
(334)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(9.9.10)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(111)	21,0	9,3	5,4	9,3	21,0	3,8	—	7,8	12,4	4,6	3,1	2,3
(443)	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—
(332)	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(553)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—
(15.15.8)	—	—	—	66,7	—	33,3	—	—	—	—	—	—
(221)	—	—	9,1	—	—	18,2	—	18,2	36,4	9,1	—	9,1
(331)	—	—	—	—	16,6	—	—	—	83,4	—	—	—
(11.11.3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(551)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(36.45.50)	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—
(234)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(352)	—	—	—	—	9,1	18,2	—	27,3	36,3	9,1	—	—
(3.5.20)	—	50,0	—	—	50,0	—	—	—	—	—	—	—
(14.24.7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(1.2.10)	66,6	—	—	—	—	—	—	—	33,3	—	—	—
(4.9.12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(11.25.5)	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(256)	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—
(133)	—	11,1	11,1	—	—	—	—	55,5	—	11,1	11,1	—
(139)	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(1.3.13)	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—
(3.10.30)	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—
(3.11.44)	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(3.11.45)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(1.4.16)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(153)	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—
(1.5.19)	56,0	12,0	—	8,0	20,0	—	—	—	4,0	—	—	—
(2.11.12)	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(3.17.2)	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—
(2.18.3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(4.39.6)	—	—	—	—	—	25,0	—	50,0	25,0	—	—	—
(1.11.4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—
(3.35.5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—
(3.40.5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—
(1.20.3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(1.21.3)	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—
(3.63.14)	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—
(3.180.20)	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—

In der Reihe der Bipyramiden I. Stellung zeigt sich ganz ähnliches Verhalten bei den spitzen Formen. Auch diese sind charakteristischerweise in den »prismatischen« Gruppen zu finden. Unter den hierher gehörigen stumpfen Formen läßt sich eine Regelmäßigkeit nicht scharf fassen Folgender Auszug aus der Tabelle illustriert den stark unstetigen Verlauf der Verteilung[1]).

{117}	ist zu 67,2 %	in »rein pyramid.« Komb. enthalten	also zu 32,8 %	in »prismat.« Komb.	= 2,05 : 1
{116}	» » 50,0 %	»	» » 50,0 %	»	= 1,00 : 1
{115}	» » 78,6 %	»	» » 21,4 %	»	= 3,65 : 1
{114}	» » 33,3 %	»	» » 66,6 %	»	= 1 : 2,00
{113}	» » 34,0 %	»	» » 66,0 %	»	= 1 : 1,94
{112}	» » 60,9 %	»	» » 39,1 %	»	= 1,55 : 1
{111}	» » 66,0 %	»	» » 34,0 %	»	= 1,94 : 1
{221}	» » 9,1 %	»	» » 90,9 %	»	= 1 : 10,0
{331}	» » 16,6 %	»	» » 83,4 %	»	= 1 : 5,0

Nach alledem darf wohl als sicher betrachtet werden, daß die »rein pyramidalen« und »prismatischen« Kombinationsgruppen tatsächlich unterschiedlichen Kristallisationstypen angehören. Die Verschiedenheit der Ausbildung beruht nicht allein auf dem Hinzukommen von Prismen. Gleichzeitig macht sich ein Wegrücken der zur Entwicklung gelangenden Bipyramiden von der Basis geltend; auch letztere Form tritt etwas zurück. Es wird nötig sein, bei der Einzelbesprechung der Gruppen die Typen näher zu präzisieren suchen.

Die weitere Untersuchung der Kombinationen soll jetzt an Hand der einzelnen Gruppen unternommen werden, wobei es sich empfiehlt, die »prismatischen« Kombinationen ausschließlich nach den prismatischen Leitformen zu gruppieren, also die Gruppen Va., Vb., Vc. der Tabelle 11 auf Kosten der Gruppen Ib., IIb., IIIb., IVb. zu erweitern. Es entspricht dies der Konstatierung, daß die »prismatischen« Gruppen einen eigenen Typencharakter besitzen, und es wird derselbe wohl bei dieser Einteilung am prägnantesten zum Ausdruck kommen. Es ist so verfahren worden, daß für jede Gruppe (die vertikalen Kolonnen der Tabelle 11) die zugehörigen Formen zusammengefaßt und auf Teilpersistenz untersucht wurden. Unter Teilpersistenz einer Form für eine gegebene Gruppe ist zu verstehen die Anzahl Kombinationen dieser Gruppe, in welchen die Form auftritt, ausgedrückt in Prozenten der Gesamtkombinationszahl derselben Gruppe.

---

1) Um diese Zahlen völlig eindeutig zu machen, müßten noch die absoluten Persistenzwerte mitberücksichtigt werden. Dies ist in der nächstfolgenden Diskussion der einzelnen Gruppen durchgeführt worden, siehe S. 549 ff.

Außerdem wurde aber darnach getrachtet, einen Ausdruck zu schaffen, der einen allgemeinen Vergleich der Formen unter sich gestattet, und der sowohl die Bedeutung der Gruppen für die Form, als auch der Form für die Gruppen zum Ausdruck bringt. Diese Anforderung kann dadurch erreicht werden, daß man die Prozentzahlen der Tabelle 11 mit Gewichten versieht, und zwar entsprechend den zugehörigen Teilpersistenzzahlen. Ist z. B. p eine Prozentzahl der Tabelle 11, T die Teilpersistenzzahl der Form für dieselbe Gruppe, dann ist

$$Q = \frac{Tp}{100}$$

ein Maß für die Wichtigkeit der Form für die Gruppe und umgekehrt. Der maximale Wert von Q ist offenbar 100, und tritt dann auf, wenn eine Form ausschließlich in einer Gruppe ($p = 100\%$), außerdem aber in allen Kombinationen dieser Gruppe ($T = 100$) erscheint. Es sind die Q-Werte nach ihren absoluten Größen (0—100) zu beurteilen, und es kann der Vergleich dieser Werte für verschiedene Formen und verschiedene Kombinationsgruppen unmittelbar vorgenommen werden, was natürlich für die Teilpersistenzwerte nicht zutrifft.

Gruppe {117} ohne {115}, {113} und Prismen. Die hierhergehörigen Formen mit ihren p-, T- und Q-Werten finden sich in Tabelle 12 zusammengestellt.

Die Wichtigkeit dieser Gruppe ist bereits hervorgehoben worden; durch den hohen Q-Wert von {117} kommt sie nochmals scharf zum Ausdruck. Die Teilpersistenzen von {111}, {001}, {011} zeigen, daß in den meisten Fällen eine, zwei oder alle drei dieser Formen {117} begleiten, obschon ihre weite Verbreitung in anderen Gruppen naturgemäß bedeutend kleinere Q-Werte bedingt (allerdings noch über 10). Auffallend groß ist der Q-Wert von {1.5.19}, und auch {017} ist so ausgezeichnet. Man darf wohl die Kombination {001}, {011}, {111}, {117} als Kristallisationstyp bezeichnen, der durch {1.5.19}, {017} häufig ergänzt wird. {031}, {139} sind unter den anderen Formen noch die wichtigsten; zum weitaus größten Teil handelt es sich bei letzteren um stumpfe Bipyramiden I. Stellung.

Die Verteilung auf die Kombinationen verschiedener Formenzahl ist bei diesem Typus eine sehr regelmäßige, was als Beweis seiner Wichtigkeit für die Anatas-Kristallographie gelten mag.

Tabelle 12.

Gruppe {117}.

Form	T	p	Q
117	100	50,0	50,0
001	72	26,3	18,9
017	31	56,2	17,4
0.5.19	7	66,7	4,7
013	10	30,0	3,0
011	65	24,6	16,0
021	7	14,3	1,0
031	24	36,8	8,8
092	3	100,0	3,0
1.1.40	3	50,0	1,5
1.1.28	3	50,0	1,5
1.1.14	3	50,0	1,5
119	3	14,3	0,4
116	3	12,5	0,4
2.2.11	3	100,0	3,0
114	7	22,2	1,6
5.5.19	3	100,0	3,0
227	3	50,0	1,5
225	3	16,7	0,5
337	7	40,0	2,8
112	7	8,7	0,6
111	93	21,0	19,5
1.2.10	7	66,6	4,7
139	7	100,0	7,0
1.5.19	48	56,0	27,0

Gruppe {115} ohne {117}, {113} und Prismen. In Tabelle 13 sind die zu dieser Gruppe gehörigen Formen mit ihren p-, T-, Q-Werten angeführt. Man ersieht, daß die Gruppe für {115} von ähnlicher Bedeutung ($Q = 50$), wie die letzte für {117}. Da {115} zu den wichtigsten Formen des Anatas gehört, ist auch in diesem Fall ein Kristallisationstyp anzunehmen; vervollständigt wird er durch {111}, {001}, {011}. Allerdings ist bei {001} die Beteiligung stark zurückgegangen, und auch bei {111}, {011}, welche Teilpersistenzwerte von annähernd gleicher Größe haben wie im letzten Fall, sind die Q-Werte sehr gesunken, woraus sich die verminderte Bedeutung des Typs sofort ergibt. Die Kombination {111}, {001}, {011} weist innerhalb dieser Gruppe eine Persistenz von 29 auf, woraus hervorgeht, daß {111} etwa gleich oft mit nur einer der anderen Formen als mit beiden erscheint.

Von den beiden Formen der »[551]-Zone«, {1.1.10}, {1.5.19}, hat bei gleicher Teilpersistenz erstere den viel höheren Q-Wert, woraus zu schließen ist, daß sie für diesen Typ die wichtigere Form darstellt. Auch {021} ist als eine wichtige hierhergehörige Form zu bezeichnen. Die Reihe der hier zur Entwicklung gelangenden Formen ist weniger umfangreich als im letzten Fall, auch sind die Kombinationen formenärmer. Beide Tatsachen weisen auf die weniger wichtige Rolle des Typs in der Anatas-Kristallographie hin.

Tabelle 13.

Gruppe {115}.

Form	T	p	Q
115	100	50,0	50,0
001	50	8,8	4,4
015	7	100,0	7,0
011	57	10,4	5,9
021	36	35,7	12,8
031	7	5,3	0,4
1.1.10	21	100,0	21,0
335	14	8,7	1,2
111	100	9,3	9,3
3.5.20	7	50,0	3,5
133	7	11,1	0,8
3.11.44	7	00,0	7,0
1.5.19	21	12,0	2,5

Gruppe {113} ohne {117}, {115} und Prismen. Die Gruppe {113}, deren zugehörige Formen mit den p-, T-, Q-Werten in Tabelle 14 zusammengestellt sind, unterscheiden sich wesentlich von den zwei vorhergehenden durch den Umstand, daß die Leitform einen verhältnismäßig sehr kleinen Q-Wert hat. Es bedeutet dies, daß {113} in dieser Gruppe nicht charakteristisch vertreten ist, weshalb es auch fraglich erscheint, ob hier ein Kristallisationstyp allgemeiner Bedeutung vorliegt. Auch die Q-Werte der Formen {111}, {001}, {011}, die, bei Teilpersistenzwerten von ca. gleicher Größenordnung wie bisher, ganz niedrige sind, deuten auf diese Tatsache hin. Die einzigen Formen mit etwas größeren Q-Werten sind solche niedrigster Allgemeinpersistenz, was wiederum die spezielle und wenig allgemeingültige Natur dieser Kombinationen zum Ausdruck bringt.

Tabelle 14.

Gruppe {113}.

Form	T	p	Q
113	100	16,0	16,0
001	62	5,0	3,1
0.3.10	12	100,0	12,0
013	12	10,0	1,2
023	12	100,0	12,0
011	50	5,2	2,6
021	25	14,3	3,6
031	12	5,3	0,6
071	12	25,0	3,0
1.1.14	12	50,0	6,0
112	12	4,3	0,5
223	12	16,7	2,0
111	87	5,4	4,7
332	12	100,0	12,0
221	12	9,1	1,1
11.25.5	12	100,0	12,0
133	12	11,1	1,3
2.11.12	12	100,0	12,0

Pyramidale Mischgruppe. Die pyramidale Mischgruppe, deren Formen mit ihren p-, T-, Q-Werten in Tabelle 15 zu finden sind, besitzt, wie aus den Q-Werten ersichtlich, sehr annähernd gleiche Bedeutung für die drei Leitformen. Bei {117}, {115} sind die Werte sehr viel kleiner als in den ungemischten Gruppen, währenddem bei {113} in beiden Fällen Werte von ca. gleicher (geringer) Größe zustande kommen. Daran ist die bedeutend größere Selbständigkeit der beiden ersten Formen in »rein pyramidalen« Kombinationen ersichtlich; {117}, {115} treten vorzugsweise für sich auf, ohne eine der zu Leitformen gewählten Bipyramiden I. Stellung. {113} erlangt in »rein pyramidalen« Kombinationen überhaupt keine größere Bedeutung. Die Kombinationsverhältnisse der Leitformen unter sich sind folgender Zusammenstellung zu entnehmen:

Die	Komb.	{117}, {115}	hat	in	dieser	Gruppe	eine	Persistenz	von	33
»	»	{117}, {113}	»	»	»	»	»	»	»	42
»	»	{115}, {113}	»	»	»	»	»	»	»	25
»	»	{117}, {115}, {113}	»	»	»	»	»	»	»	8

Die »pyramidalen Mischkombinationen« führen also ganz überwiegend nur zwei der Leitformen; Kombinationen, in denen neben {111} die drei Hauptbipyramiden I. Stellung auftreten, sind sehr viel seltener.

Die Kombination {111}, {001}, {011} hat in dieser Gruppe die Persistenz 17, so daß {111} in der Regel nur mit einer der beiden anderen Formen auftritt. Die übrigen Q-Werte sind klein und werden nur bei Formen kleinster Allgemeinpersistenz etwas höher.

Die Gruppe hat nach alledem sehr wenig selbständigen Charakter, und es darf ausgesprochen werden, daß die Abstumpfung von {111} durch zwei oder gar drei der anderen Hauptbipyramiden I. Stellung keinen Kristallisationstyp allgemeiner Bedeutung darstellt.

Tabelle 15.

Pyramidale Mischgruppe.

Form	T	p	Q
117	83	17,2	14,3
115	67	28,6	19,1
113	75	18,0	13,5
001	67	10,0	6,7
014	8	33,0	2,7
0.5.19	8	33,3	2,7
011	33	5,2	1,7
031	8	5,3	0,4
116	25	37,5	9,4
338	8	100,0	8,0
225	8	16,7	1,3
5.5.12	8	100,0	8,0
5.5.11	8	100,0	8,0
112	25	13,1	3,3
111	92	9,3	8,6
15.15.8	17	66,7	11,3
1.5.19	17	8,0	1,4

Pyramidale Kombinationen ohne Leitform. Die Kombinationen der »Restgruppe«, deren Formen in Tabelle 16 zusammengestellt sind, sind solche, die keine der gewählten Leitformen führen. Höhere Q-Werte sind nicht zu verzeichnen, was der Ausdruck dafür ist, daß kein Kristallisationstyp vorliegt, sondern lediglich wenig verbreitete Ergänzungen des überall häufigen {111}, durch verschiedene Formen. Die Kombination {111}, {001}, {011} hat in dieser Gruppe eine Persistenz von 15, die Kombination {111}, {011} eine solche von 19, woraus deutlich hervorgeht, daß als Grund-

lage der Kombinationen, entweder {111}, {111} {001} oder {111} {001} {011} anzunehmen ist; demgegenüber tritt {111} {011} alleine zurück. Die übrigen Formen gesellen sich zu diesen Kombinationen hinzu, und zwar oft nur eine einzige, so daß im allgemeinen formenarme Gesamtkombinationen resultieren.

Tabelle 16.

Pyramidale Restgruppe.

Form	T	p	Q
001	50	20,0	10,0
017	19	37,5	7,1
014	6	66,6	4,0
013	9	30,0	3,0
011	27	11,7	3,2
021	6	14,3	0,9
031	12	21,0	2,5
3.3.20	3	100,0	3,0
114	3	11,1	0,3
227	3	50,0	1,5
225	6	33,3	2,0
337	3	20,0	0,6
112	25	34,8	8,7
335	3	4,4	0,1
111	84	21,0	18,0
331	3	16,6	0,5
352	3	9,1	0,3
3.5.20	3	50,0	1,5
1.5.19	15	20,0	3,0

Etwas fällt die Form {112} durch ihren Q-Wert auf. Es deutet dies auf das Vorhandensein einer Gruppe »{112} ohne {117}, {115}, {113}«, deren Bedeutung für die Form ermessen werden kann durch die für eine solche Gruppe berechneten p-, T-, Q-Werte:

	T	p	Q
{112}	100	34,8	34,8

Es würde also eine Gruppe vorliegen, die für {112} ziemliche Bedeutung hätte und in Anbetracht der Allgemeinpersistenz der Form analog den Gruppen {117} und {115} als Kristalltyp anzusprechen wäre. Die Tatsache, daß {112} auch für sich als einfacher Kristall auftritt, ist weiterhin in Betracht zu ziehen. Die Tabelle 17 gibt die Formen und p-, T-, Q-Werte für diese Gruppe.

Tabelle 17.

Gruppe {112}.

Form	T	p	Q
112	100	34,8	34,8
001	25	2,5	0,6
011	12	1,4	0,2
017	50	25,0	12,5
225	12	16,5	2,1
111	75	4,8	3,6

Aus den sehr niedrigen Q-Werten ist ersichtlich, daß die Wichtigkeit dieser Gruppe durchaus auf die Form {112} und etwa noch auf {017} beschränkt ist. Interessant ist somit die Tatsache, daß auch diese Bipyramide I. Stellung (sie ist nach allgemeiner Persistenz die nächstwichtige nach {115}), eine Tendenz zeigt, getrennt von den anderen aufzutreten.

Zusammenfassung und Vergleich der »rein pyramidalen« Kombinationen. Die Betrachtung der »rein pyramidalen« Kombinationen zeigt in überzeugender Weise, daß {111} in Verbindung mit {001} oder {011}, in außerordentlich vielen Fällen auch mit beiden, als eigentlicher Grundkristallisationstyp aufzufassen ist.

Die übrige Formenentwicklung äußert sich:

a) In einem Auftreten von Bipyramiden I. Stellung zwischen {111} und Basis (stumpfe Formen), unter Vermeidung von solchen zwischen {111} und Prisma I. Stellung (spitze Formen)[1].

b) In dem Auftreten von Bipyramiden II. Stellung zwischen {031} und Basis, unter Vermeidung solcher zwischen {031} und Prisma II. Stellung.

c) In dem Fehlen unter den ditetragonalen Bipyramiden von den Vizinalen zum Prisma {010}; fernerhin durch das Fehlen der wichtigen Form {352}[2]) und somit der Zone [111]. Die sehr wichtige Form {1.5.19} aus der »[551]«-Zone ist praktisch ausschließlich an diese Kombinationen gebunden.

Die wichtigen Vertreter der Bipyramiden I. Stellung zeigen insofern einen eigenartigen Charakter, als sie eher getrennt als miteinander in Kombinationen auftreten. Somit ist eine Einteilung der Kombinationen in Gruppen möglich und gerechtfertigt. Jede Gruppe hat als Grundlage die Abstumpfung der Grundpyramide {111} durch **eine** weitere wichtige Bipyramide I. Stellung. Die Vermischung zweier Gruppen unter sich kommt vor, ohne aber charakteristisch zu sein; eine Vermischung dreier Gruppen ist bekannt, aber sehr selten.

Die Gruppen sind unter sich stark ungleichwertig und verdienen nur zum Teil als allgemeingültige Kristalltypen bezeichnet zu werden. Es gelingt kaum oder gar nicht, die so aufgestellten Typen durch weitere Formen

1) Die Ausnahmen in der {113}-Gruppe werden im folgenden noch besprochen.

2) Diese Form ist in der Gruppe ohne Leitform enthalten, aber mit ganz kleiner Q-Zahl.

zu ergänzen (außer den Leitformen weisen keine wichtigen Formen mit größerer Allgemeinpersistenz hohe Q-Werte auf).

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen, und namentlich auch ihre Verbreitung, Schärfe der Charakterisierung, ferner die Neigung zur Mischung mit anderen Gruppen läßt sich weitgehend mit der Lage der Leitform innerhalb der Zone der Bipyramiden I. Stellung parallelisieren, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Tabelle 18.

Übersicht der Gruppen und Leitformen.

	Gruppe {117}	Gruppe {115}	Gruppe {113}	Gruppe {112}
Allgemeine Persistenz der Leitform . . .	36,5	17,6	31,5	14,5
Persistenz der Leitformen innerhalb der pyramidalen Kombinationen	41,1	23,2	17,9	14,7
Verhältnis von der Zahl der ungemischten Kombinationen gegebener Leitform zu den gemischten derselben	2,9:1	1,7:1	0,9:1	1,3:1
Q-Wert in den ungemischten Gruppen gegebener Leitform: von der Leitform selbst	50,0	50,0	16,0	34,8
von {111}	19,5	9,3	4,7	3,6
» {001}	18,9	4,4	3,1	0,6
» {011}	16,0	5,9	2,6	0,2

Diese Übersicht ist recht eindeutig. Die Zahlen der zweiten Horizontalkolonne zeigen die fortwährend abnehmende Wichtigkeit der Leitformen und somit der durch sie definierten Gruppen für pyramidale Kombinationen, bei Spitzerwerden dieser Formen. Die Werte gehen weder den allgemeinen Persistenzzahlen, noch denjenigen der Zusammenstellung auf S. 548, die vom Standpunkte der Formen berechnet waren, parallel, indem hier die Wichtigkeit von {113} für prismatische Kombinationen nicht zum Ausdruck kommt. Ziemlich Hand in Hand mit dieser Abnahme der Wichtigkeit fällt auch das Verhältnis der Zahl der ungemischten Gruppen gegebener Leitform zu den gemischten; man kann sagen, die Selbständigkeit der Leitform (die in der Zahl der ungemischten Kombinationen zum Ausdruck kommt) geht verloren.

Die Q-Werte der Leitformen für die ungemischten Gruppen sind bei {117}, {115}, {112} derartige, daß man die Wichtigkeit dieser Gruppen für die Formen gut erkennt; andererseits geben die Q-Werte der Grundformen {111}, {001}, {011} ein Maß für die allgemeine Wichtigkeit jeder Gruppe. In beiden Fällen liegt eine abnehmende Tendenz vor. Bei {113} liegen die Verhältnisse anders, was mit der Verbreitung in »prismatischen« Kombinationen zusammenhängt, worauf noch einzugehen sein wird.

Von den Typen der »rein pyramidalen« Kombinationen ist diejenige mit {117} die verbreitetste und wichtigste; bei denjenigen mit {115}, {113}, {112}, also mit spitzer werdenden Leit-

formen gehen diese Eigenschaften der Selbständigkeit, Verbreitung und der kristallographischen Wichtigkeit nicht verloren, nehmen jedoch beträchtlich ab.

Prismatische Gruppe mit nur {110}. Die Gruppe, mit {110} als einzigem Prisma, deren Formen mit den p-, T-, Q-Werten in Tabelle 19 vereinigt sind, trägt noch mehr als irgendeine der bisher untersuchten Gruppen die Merkmale eines Kristalltypus.

Tabelle 19.
Gruppe {110}.

Form	T	p	Q
110	100	69,7	69,7
001	74	21,2	15,7
017	4	6,3	0,2
013	4	10,0	0,4
011	43	13,0	5,6
021	4	7,1	0,3
031	17	21,0	3,6
041	4	100,0	4,0
081	4	100,0	4,0
1.1.40	4	50,0	2,0
1.1.28	4	50,0	2,0
119	17	52,4	8,9
5.5.43	4	100,0	4,0
118	9	100,0	9,0
117	30	12,1	3,6
116	9	25,0	2,2
115	17	14,3	2,4
114	9	22,2	2,0
113	65	30,0	19,5
225	9	33,3	3,0
337	9	40,0	3,6
112	17	17,4	3,0
335	9	18,7	0,8
223	4	16,7	0,7
111	96	17,0	16,3
553	4	100,0	4,0
221	17	36,4	6,2
331	13	60,0	7,8
352	13	27,3	3,6
1.2.10	4	33,3	1,3
133	4	11,1	0,4
1.3.13	4	100,0	4,0
1.5.19	4	4,0	0,2
3.35.5	4	100,0	4,0
3.40.5	4	100,0	4,0

Die Q-Zahl der Leitform ist außerordentlich hoch, die Zahl der beteiligten Formen ist recht bedeutend, und die Untersuchung ergibt eine Verbreitung unter sehr verschieden formenreichen Kombinationen, alles Eigenschaften, welche für die Wichtigkeit des Typus sprechen. Die bereits hervorgehobenen Charakteristika der prismatischen Kombinationsgruppen treten klar zutage in der Verschiebung der Bipyramiden II. Stellung gegen die spitzen Formen hin, ferner in dem Auftreten von spitzen Bipyramiden I. Stellung neben stumpfen, so daß die entwickelten Formen von der Basis zum Prisma spannen.

{111}, {001} haben Q-Werte von ähnlicher Höhe wie in der {117}-Gruppe; {011} ist nach der Teilpersistenz ebenfalls stark beteiligt, so daß die Grundlage der »rein pyramidalen« Kombinationen hier wieder als maßgebende Kombination hervortritt. Besonders stark (mit dem zweitgrößten Q-Wert) sticht {113} hervor, entsprechend seinem schon konstatierten Überwiegen in prismatischen Kombinationen. Vizinalen zu {010} treten nur ganz spärlich und mit niederster Teilpersistenz auf, so daß der Typus als vollständig unabhängig vom {010}-Typus bezeichnet werden muß.

Prismatische Gruppe mit nur {010}. Die in Tabelle 20 zusammengestellten Formen der {010}-Gruppe mit ihren p-, T-, Q-Werten zeigen, die Leitform ausgenommen, niedrige Q-Werte; namentlich kontrastieren die Werte der Formen {111}, {001} sehr auffallend mit den entsprechenden Werten des letzten Typus. Der sehr hohe Wert von {010} stempelt die Gruppe zum Kristalltyp, doch könnte es scheinen, daß {010} das einzig charakteristische an den Kombinationen sei, etwa noch mit Hinzutreten der Formen {335}, {133}. Der Vergleich mit Tabelle 2 zeigt, daß eine beträchtliche Zahl der hierhergehörigen Kombinationen formenarm sind, etwa mit 2—4 Formen, daß sie ferner im allgemeinen die Formen {111}, {001}, {011} nicht führen und somit nur {010} zur Grundlage haben. Die Selbständigkeit der Form {010} geht des weiteren noch aus der Tatsache hervor, daß von den 30 Kombinationen der Tabelle 2, an denen {111} nicht beteiligt ist, {010} in 18, d. h. 60% vertreten ist.

Tabelle 20.

Gruppe {010}.

Form	T	p	Q
010	100	76,0	76,0
001	16	6,3	1,0
011	48	19,5	9,4
0.13.2	10	100,0	10,0
071	10	75,0	7,5
081	10	60,0	6,0
119	3	14,3	4,3
117	16	8,6	1,4
116	6	25,0	1,5
5.5.29	6	100,0	6,0
115	6	7,1	0,4
229	6	66,6	4,0
114	13	44,5	5,8
113	42	26,0	10,9
112	16	21,7	3,5
335	48	65,3	31,3
223	13	66,6	8,7
111	42	10,0	4,2
15.15.8	3	33,3	1,0
221	6	18,2	1,1
352	13	36,4	4,7
256	3	100,0	3,0
133	19	66,6	12,6
3.10.30	3	100,0	3,0
153	3	100,0	3,0
3.17.2	3	100,0	3,0
4.39.6	6	50,0	3,0
1.11.4	3	100,0	3,0
1.21.3	10	100,0	10,0
3.63.14	3	100,0	3,0
3.180.20	3	100,0	3,0

Darnach scheint der {010}-Typ eigentlich in zwei Typen zu zerfallen: in einen (formenarmen) mit nur {010} als Grundform und in einen allgemeineren Typ. Inwieweit diese Trennung gerechtfertigt ist, mag die getrennte Untersuchung der beiden Untergruppen entscheiden. Beide lediglich auf Grund der Zahl der geführten Formen zu trennen, dürfte nicht ganz ohne Willkür sein; nicht anders verhält es sich aber, wenn eine Zweiteilung auf Grund der {111}-Führung vorgenommen wird, da von vornherein

nicht anzunehmen ist, daß die allgemeinere Gruppe in allen Kombinationen {111} führen muß. Alles in allem mag die Trennung auf Grund der Formenzahl vorzuziehen sein, da jedenfalls außer Zweifel steht, daß die typischen Vertreter des engeren Typs formenarm sind, der allgemeinere aber Formen in größerer Zahl führt. In nachstehenden Tabellen 20a und 20b sind die Kombinationen mit 2—4 Formen und 5—15 Formen getrennt zusammengestellt; die *p*-, *T*-, *Q*-Werte sind entsprechend der Neueinteilung umgerechnet worden. Die Kombinationen mit 2—4 Formen bilden 59% der Gruppe im weiteren Sinne.

Tabelle 20a.

Formenarme Untergruppe {010}.

Form	*T*	*p*	*Q*
010	100	41,5	41,5
001	12	2,5	0,3
011	18	3,9	0,7
0.13.2	6	33,3	2,0
081	12	40,0	4,8
117	6	1,7	0,1
116	6	12,5	0,7
115	6	3,6	0,2
229	12	66,6	8,0
114	24	44,4	10,7
113	24	8,0	1,9
112	18	13,1	2,4
335	41	30,5	12,5
223	18	50,0	9,0
111	29	3,9	1,1
133	6	11,1	0,7

Die Teilpersistenzwerte der obigen Tabelle erweisen sich als gering, was das Fehlen eines aus mehreren Formen zusammengesetzten Grundtyps beweist. Die *Q*-Werte sind ebenfalls alle klein; eine Ausnahme macht derjenige der Leitform, welcher recht groß ist, woraus auch die sehr erhebliche Bedeutung dieser Gruppe für {010} ersichtlich ist. Neben dem eigentlich charakteristischen Auftreten des Prismas II. Stellung hat die Kombination {010}, {335} etwas höhere Bedeutung ($Q = 12{,}5$ für {335}). Ferner auch {010}, {114} ($Q = 10{,}7$ für {114}). Als Kristalltyp ist die Gruppe entschieden aufrechtzuerhalten.

Tabelle 20b.

Formenreiche Untergruppe {010}.

Form	T	p	Q
010	100	34,5	34,5
001	21	3,8	0,8
011	86	15,6	13,4
0.13.2	14	66,6	9,3
071	21	75,0	15,7
081	7	20,0	1,4
119	7	14,3	1,0
117	29	6,9	2,0
116	7	12,5	0,9
5.5.29	14	100,0	14,0
115	7	3,5	0,2
113	64	18,0	11,5
112	14	8,6	1,2
335	57	34,8	19,8
223	7	16,6	1,2
111	57	6,1	3,5
15.15.8	7	33,3	2,3
221	14	18,2	2,5
352	29	36,4	10,5
256	7	100,0	7,0
133	36	55,5	20,0
3.10.30	7	100,0	7,0
153	7	100,0	7,0
3.17.2	7	100,0	7,0
4.39.6	14	50,0	7,0
1.11.4	7	100,0	7,0
1.21.3	21	100,0	21,0
3.63.14	7	100,0	7,0
3.180.20	7	100,0	7,0

Die formenreichere Untergruppe der {010}-Kombinationen zeigt wiederum die Charakteristika eines Kristalltyps, und zwar eines ziemlich formenreichen. Die Leitform hat einen Q-Wert, der denjenigen der Untergruppe 20a nicht erreicht, aber doch recht hoch ist und die Wichtigkeit der Gruppe dartut. In der Reihe der Teilpersistenzen fallen zunächst {111}, {011} auf, und sind diese Formen neben {010} als Grundlagen der Kombinationen anzusehen. Ähnlich wie bei der Gruppe {110} tritt {113} sehr auffallend hervor. Die Formen höchster Allgemeinpersistenz erreichen hier keine größeren Q-Werte, was zum Schlusse führt, daß diese Gruppe einen zwar nicht sehr ver-

breiteten Kristalltyp darstellt, aber, wie aus den Teilpersistenzen und besonders aus den ziemlich hohen Q-Werten einer ganzen Reihe von Formen weniger starker Allgemeinpersistenz hervorgeht, in sich recht charakteristisch ist. Die spitzen Bipyramiden II. Stellung kommen ganz besonders stark zur Geltung. In der Reihe der Bipyramiden I. Stellung, die auch hier über die Grundpyramide hinaus noch spitze Formen umfaßt, ist es wiederum {335} (siehe Tabelle 20a), die stark hervortritt. Unter den ditetragonalen Formen kommt neben der Form {133}, welche einen auffallend hohen Q-Wert hat, der Reihe der Vizinalen von {010} besondere Wichtigkeit zu.

Prismatische Gruppe mit {110} und {010}. Tabelle 21 zeigt die Formen mit ihren p-, T-, Q-Werten, der Gruppe mit zwei prismatischen Leitformen.

Tabelle 21.
Prismatische Mischgruppe.

Form	T	p	Q
110	100	30,3	30,3
010	100	24,4	24,4
001	10	1,2	0,1
013	10	10,0	1,0
011	90	11,7	1,0
021	20	14,3	2,9
031	10	5,3	0,5
081	10	20,0	2,0
119	10	14,3	1,4
117	70	12,1	8,5
229	10	33,3	3,3
113	50	10,0	5,0
112	10	4,3	0,4
335	30	13,0	3,9
111	90	7,0	6,3
443	10	100,0	10,0
221	40	36,4	14,4
331	20	33,3	6,7
36.45.50	10	100,0	10,0
352	30	27,3	8,2
4.39.6	20	50,0	10,0

Beide Leitformen weisen viel tiefere Werte auf als in den ungemischten Gruppen, doch sind sie noch von beträchtlicher Höhe, so daß an der Wichtigkeit auch dieser Gruppe für die zwei Formen nicht gezweifelt werden kann.

{111}, {011} bleiben nach den Teilpersistenzwerten die Grundlage der Kombinationen. {117} tritt hier gegenüber {113} hervor, sonst aber bleiben die Charakteristika der prismatischen Kombinationen durchaus erhalten (spitze Formen unter den Bipyramiden I. und II. Stellung, Auftreten der Form {352}, Vizinalen zu {010}).

Vergleich der »prismatischen« Kombinationen. Die Untersuchung der prismatischen Kombinationsgruppen hat die Tatsache gezeigt, daß, ähnlich wie bei den pyramidalen Leitformen, die Prismen viel eher getrennt auftreten als zusammen. Trotzdem sind aber in den verschiedenen Gruppen die Kombinationsverhältnisse überall sehr ähnlich, die formenarme Gruppe des {010}-Typus ausgenommen. Die schon wiederholt erwähnten charakteristischen Eigentümlichkeiten der prismatischen Kombinationen kommen in jeder Gruppe scharf zur Geltung. Zweifellos ist die Gruppe {110} der verbreitetste prismatische Kristalltyp, der auch am deutlichsten die Besonderheiten der Formenentwicklung zeigt, doch schließen sich die gemischten Kombinationen und die formenreicheren {010}-Kombinationen, wenn auch weniger verbreitet, eng an den Typus an.

Es scheint, als ob man von **einem** prismatischen Kristalltyp sprechen könnte, der überwiegend nur {110} führt (1. Nebentyp), oder dann {110} nebst {010} (2. Nebentyp), endlich auch {010} allein (3. Nebentyp). Der letzte Nebentyp führt über zum 2. Haupttyp der prismatischen Kombinationen, z. B. durch das häufigere Auftreten von {335}, nämlich zu der formenarmen mit nur {010} als charakteristischer Form. Von diesen Kombinationen wird bei der Betrachtung der Habitusverhältnisse (siehe S. 570 ff.) noch die Rede sein. Die prismatischen Kombinationen der engeren {010}-Gruppe entsprechen offenbar ganz abweichenden Verhältnissen des Wachstums und der Entwicklung, die neben dem Hervortreten des Prismas II. Stellung als wichtigster Form auch eine gewisse Formenarmut bedingen. Die übrigen prismatischen Kombinationen zeigen sich als sehr verschieden formenreich und sind in allen Kolonnen der Tabelle 2 zu finden.

Vergleich der »prismatischen« mit den »rein pyramidalen« Kombinationen. Die Trennung der Anataskombinationen in »rein pyramidale« und »prismatische« Gruppen, die in erster Linie aus statistischen Rücksichten vorgenommen wurde, konnte an Hand der eingehenden Untersuchung der beiden Kategorien als eine natürliche, in dem Wesen der Kombinationen selber begründete erkannt werden. Die Unterschiede zwischen beiden Kategorien lassen sich allgemein folgendermaßen fassen:

Die »prismatischen« Kombinationen sind das Produkt von Wachstumsverhältnissen, die eine vielseitigere Formenentwick-

lung zulassen, als bei den »rein pyramidalen« Kombinationen zu finden ist. Es zeigt sich dies:

a) in dem Hinzutreten der Prismen I. und II. Stellung;

b) in der Ausdehnung der Hauptentwicklungszonen bis zu den spitzen Formen;

c) in dem Auftreten der Form {352}, was auf das Hinzukommen der Zone [111] als schwache Entwicklungszone bei prismatischen Kombinationen hindeutet;

d) in dem Auftreten der Form {133} mit entsprechender Bedeutung für die Zone [011].

e) in der etwas gesteigerten Wichtigkeit der ditetragonalen Bipyramiden.

Die Trennung der »rein pyramidalen« von den »prismatischen« Kombinationen ist, wie bereits gezeigt, eine recht scharfe; Übergänge sind kaum festzustellen. Am ehesten sind derartige Übergänge in der Gruppe {113} zu suchen, da diese für »rein pyramidale« Kombinationen als Typ kaum in Betracht kommt, dagegen durch gelegentliche Führung von spitzen Bipyramiden I. Stellung Anlehnung an den prismatischen Typ zeigt, in welchem {113} auch eine wichtige Rolle spielt. Auch in einigen Kombinationen der »pyramidalen Restgruppe« sind spitze Formen und auch {352} vertreten. Diese Fälle sind aber gänzlich untergeordnet und berechtigen nicht zur Annahme einer nur graduellen Verschiedenheit zwischen den »rein pyramidalen« und den »prismatischen« Kombinationen.

Beiden Kategorien ist die Eigenschaft gemeinsam, daß neben der überall vorhandenen Grundlage, der Form {111} zusammen mit den ebenfalls sehr verbreiteten {001}, {011}, weitere wichtige Formen auftreten, welche auf Grund ihrer Verbreitung und ihrer Abneigung, mit anderen Formen gleicher Natur aufzutreten, zur Grundlage von spezielleren Kristalltypen werden. Die Form {113} weist von den übrigen dieser Art insofern einen etwas abweichenden Charakter auf, als sie vorzugsweise in Kombination mit einer prismatischen Form erscheint. Diese Formen, die bis jetzt als Leitformen bezeichnet worden sind, müssen charakteristische Erzeugnisse der Wachstumsverhältnisse sein. Eine Theorie des Wachstums des Anatas (auf Grund struktureller Überlegungen z. B.) muß solchen Verhältnissen Rechnung tragen und muß sie erklären können.

Vor Abschluß dieser Untersuchung der Anataskombinationen bleiben noch einige Fragen zu beantworten, welche sich anläßlich des Studiums der Einzelformen aufdrängten.

Die erste betrifft die Zugehörigkeit der stumpfen Bipyramiden I. Stellung zu der Basis, und der spitzen Formen zu {110} (siehe S. 537). Das letztere Verhältnis ist im Laufe der bisherigen Untersuchung sehr eindeutig zutage getreten, indem gezeigt wurde, daß die spitzen Bipyramiden I. Stellung

(praktisch) ausschließlich in prismatischen Kombinationen auftreten, was speziell in der {110}-Gruppe deutlich zum Ausdruck kam.

Über das Verhalten der stumpfen Formen mögen noch folgende auf Tabelle 2 gestützte Zahlen orientieren:

{1.1.40}	tritt mit Basis zu 100%,	ohne Basis zu 0%	seiner Kombinationszahl	auf
{1.1.28}	» » » » 100%,	» » » 0%	» »	»
{1.1.14}	» » » » 100%,	» » » 0%	» »	»
{1.1.10}	» » » » 33%,	» » »67%	» »	»
{119}	» » » » 43%,	» » »57%	» »	»
{118}	» » » » 100%,	» » » 0%	» »	»

Sehr deutlich zeigt diese Zusammenstellung, daß die stumpfen Bipyramiden in dem Sinne zur Basis gehören, daß sie unter gleichen Umständen (also mit ihr zusammen) auftreten, nicht etwa stellvertretend. Das Verhalten ist also ganz analog wie bei den Vizinalen zum Prisma {010}.

Es wurde weiterhin die Frage aufgeworfen, ob ein Heraustreten der Zone [111] als schwach markierte Entwicklungszone zu konstatieren sei. Bei der Verbreitung der Form {011} wird es vor allem das Verhalten der drei weiteren Formen {110}, {112}, {352} sein, das hier entscheiden muß, wobei namentlich die Beziehungen von {352} zu den anderen von Interesse sind, da kein sonstiger zonaler Zusammenhang von Wichtigkeit vorhanden ist wie bei {110}, {112}.

Die Kombinationsverhältnisse von {352} mit den anderen Formen der Zone sind die folgenden:

{352} ist kombiniert mit	{110}	in 54,5%	seiner Kombinationszahl
» » » »	{011}	» 81,8%	» »
» » » »	{112}	» 27,3%	» »
» » » »	{110}, {011}	» 45,4%	» »
» » » »	{110}, {011}, {112}	» 18,2%	» »

{352} tritt stets mit einer der weiteren Formen der Zone auf; eine ausgesprochene Neigung zur Entwicklung der ganzen Zone ist nicht zu verzeichnen. Hingegen dürfte das bereits festgestellte Gebundensein an prismatische Typen, bei denen auch aus anderen Gründen vermehrte Entwicklungsmöglichkeiten anzunehmen sind, doch dahin deuten, daß die Zone [111] als solche bei der Entwicklung unter Umständen hervortreten kann.

Ein dritter Punkt, welcher noch bei der Betrachtung der Formen unentschieden blieb, war das Verhältnis der Formen der Zone [010] zu entsprechenden Formen der Zone [110]. Folgende Übersicht zeigt die Kombinationsverhältnisse der zwei Formenreihen miteinander:

Tabelle 22.

Beziehung von Formen $\{0hl\}$ zu Formen $\{hhl\}$.

017	ist kombiniert	zu	62,5%	seiner	Kombinationszahl	mit	117
015	»	»	» 100,0%	»	»	»	115
014	»	»	» 33,3%	»	»	»	114
013	»	»	» 40,0%	»	»	»	113
023	»	»	» 0,0%	»	»	»	223
011	»	»	» 92,0%	„	»	»	111
021	»	»	» 7,2%	»	»	»	221
031	»	»	» 5,3%	»	»	»	331
0.5.19	»	»	» 66,6%	»	»	»	1.5.19

Aus den Zahlenwerten ist ersichtlich, daß bei einer Anzahl der Formen der [010]-Zone die Abhängigkeit von den entsprechenden Bipyramiden I. Stellung eine sehr große ist; von einer absoluten Abhängigkeit kann indessen keine Rede sein. Wenn also die Bipyramiden II. Stellung auch gerne als Kantenabstumpfung entsprechender Bipyramiden I. Stellung erscheinen, so müssen ihnen nebenbei noch selbständige Entwicklungsmöglichkeiten zugeschrieben werden.

3. Statistik der Formen nach Fundorten.

Jede Kombination eines Minerals muß mit ihrer Formenzahl und Formenauswahl als das Erzeugnis eines ganz speziellen Komplexes von Entstehungsbedingungen aufgefaßt werden. Eine Form, die in vielen verschiedenen Kombinationen auftritt (d. h. hohe kombinatorische Persistenz besitzt), erweist sich dadurch als unter mannigfachen Entstehungsbedingungen entwicklungs- und bestandsfähig. Die Form besitzt ein gewisses Beharrungsvermögen in der Mannigfaltigkeit der Entwicklungsvorgänge (siehe S. 525) und wird um so mehr als eine grundlegende Erscheinung der Entwicklungsvorgänge des Minerals anzusprechen sein, je höher ihre kombinatorische Persistenz sich stellt. So erweist sich z. B. die Form {111} des Anatas, welche die höchste kombinatorische Persistenz hat und überdies, wie die Analyse der Kombinationen zeigt, die Grundlage aller Kombinationsgruppen und Kristalltypen darstellt (ausgenommen der formenarmen Untergruppe mit {010}), ganz zweifellos als das fundamentale Erzeugnis der Entwicklungsbestrebungen an diesem Mineral.

Zu einer Vorstellung über die Entwicklungsmöglichkeiten einer Form unter verschiedenen Bedingungen kann man aber auch auf anderem Wege gelangen, nämlich von der Erkenntnis ausgehend, daß die Entstehungsbedingungen auf den verschiedenen Lagerstätten des Minerals (im Detail wenigstens) von Fall zu Fall stark variieren können. Es kann also durch

Untersuchung, auf wie vielen, evtl. auch auf welchen Lagerstätten die Form in Erscheinung tritt, ein Maß der Breite der Entwicklungsmöglichkeiten der betreffenden Form erhalten werden. In einfachster Weise geschieht dies durch Ermittlung der Fundortspersistenz für jede Form (siehe z. B. P. Niggli in seiner Untersuchung des Schwefels).

Unter Fundortspersistenz einer Form versteht man die Zahl der Fundorte, von welchen diese Form bekannt geworden ist, ausgedrückt in Prozenten der ganzen Zahl der bekannten Fundorte des betreffenden Minerals. Die Grundlagen einer solchen Rechnung weichen offenbar gänzlich von denjenigen ab, auf welchen die Ermittlung der kombinatorischen Persistenz beruht; so wird evtl. eine gegebene Kombination hier nicht nur einmal verwertet, sondern mehrmals, wenn sie auf verschiedenen Lagerstätten erscheint. Es besteht demnach nicht der geringste Grund, warum »*P*«- und »*F*«-Werte einer Form in enger Beziehung zueinander zu stehen brauchen.

Es wurden die Kombinationen der Zusammenstellung von Henglein (a. a. O., ergänzt, wie bereits für Tabelle 2 angegeben) zu einer Tabelle[1]) verarbeitet, die für jeden Fundort alle daselbst beobachteten Formen angibt. Berücksichtigt wurden 67 Fundorte, wobei, um Ungleichmäßigkeiten der Lokalitätenangaben auszugleichen, benachbarte und minerogenetisch eng zusammengehörige Lokalitäten (wie diejenigen des Tavetsch z. B.) nur als ein Fundort gerechnet wurden. Die Formenverteilung auf die Fundorte gestaltet sich folgendermaßen:

Tabelle 23.

Formenreichtum der Fundorte.

Fundorte mit nur 1 Form	=	15,0%
» » höchstens 2 Formen	=	30,0%
» » » 3 »	=	15,0%
» » » 4 »	=	12,0%
» » » 5 »	=	6,0%
» » » 6 »	=	7,0%
» » » 8 »	=	3,0%
» » bis 10 Formen und darüber	=	12,0%
		100,0% der gesamten Anzahl von Fundorten.

Es ist ersichtlich, daß formenreiche Fundorte gänzlich zurücktreten gegenüber solchen mit 1—6 Formen, die alleine 85% der gesamten Lokalitäten ausmachen. Die Fundortspersistenzen aller Formen, ausgedrückt in Pro-

1) Diese Tabelle wurde aus Raummangel hier nicht wiedergegeben.

zenten der 67 Fundorte, sind unter F in Tabelle 1 wiedergegeben. Tabelle 24 stellt die Formen noch einmal zusammen, geordnet nach F-Werten:

Tabelle 24.

Anatasformen nach Fundortspersistenzen geordnet.

Form	111	001	011	117	113	115	112	110	017	1.5.19	031	010
F-Wert	98,5	65,0	27,5	27,5	22,5	18,0	18,0	16,5	16,5	15,0	13,5	12,0
Form	021	337	013	225	0.5.19	116	114	014	092	1.1.40	1.1.28	
F-Wert	7,5	7,5	6,0	6,0	4,5	4,5	4,5	3,0	3,0	3,0	3,0	
Form	1.1.14	227	335	223	15.15.8	352	1.2.10	133	Alle anderen Formen			
F-Wert	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	haben $F = 1{,}5$			

Besonders interessant ist der Vergleich mit Tabelle 3. Es ist ersichtlich, daß die Formen mit F-Werten von über 10 die nämlichen sind wie diejenigen mit P-Werten von über 10. Unter letzteren findet sich allerdings eine Form, die in der Rangordnung nach F-Werten verschwindet, nämlich {335}. Diese Form ist scheinbar nur aus dem Binnental bekannt geworden, woselbst sie aber sehr häufig und variabel kombiniert ist, was ihr den hohen P-Wert einträgt. Aber auch die Reihenfolge in beiden Zusammenstellungen deckt sich für die hoch persistenten Formen sehr weitgehend, indem {111}, {001}, {011} wieder zu Beginn der Liste stehen und die Bipyramiden I. Stellung in unveränderter Reihenfolge erscheinen.

Freilich ist andrerseits zwischen beiden Zusammenstellungen eine Abweichung zu konstatieren, die als ganz charakteristisch zu bezeichnen ist, nämlich die Verschiebung der Rangordnung der Prismen. Beide sind sehr erheblich nach unten gerückt, unter Vertauschung der Reihenfolge, so daß {010} noch mehr als {110} an Prominenz eingebüßt hat. Es hat dies zu bedeuten, daß die vielseitigeren Entwicklungsmöglichkeiten, die, wie schon verschiedentlich hervorgehoben, den »prismatischen« Kombinationen zugrunde liegen, in ihrem Auftreten enger lokalisiert sind als die einfacheren der »rein pyramidalen« Kombinationen. Ganz besonders trifft dies zu für die formenarmen Kombinationen mit {010}, was sich in dem starken Zurücktreten der F-Zahl für diese Form äußert. Das Zurücktreten der F-Zahl gegenüber der P-Zahl, das für diese Formen sehr ausgesprochen ist, zeigt sich außer bei dem schon erwähnten {335} noch bei sehr vielen anderen Formen, allerdings in bedeutend weniger ausgeprägter Weise. Es ist dies der Ausdruck dafür, daß eine Form an denjenigen Lagerstätten, an denen sie überhaupt erscheint, dann gleich in mehreren Kombinationen verschiedener Zusammensetzung zu finden ist (siehe {335}).

Der umgekehrte Fall (höhere F-Zahl als P-Zahl) bedeutet demgegenüber, daß die Form gerne eine oder einige wenige Kombinationen bevorzugt, die dann auf mehreren Lagerstätten bekannt sind. In ausgesprochen-

ster Weise tritt diese Erscheinung bei den Formen {111}, {001} auf. Bei ersterer ist der Grund in der fast universellen Verbreitung der unkombinierten Grundbipyramide zu suchen; soweit dem Autor bekannt, fehlt {111} nur auf einer Lagerstätte, Baveno, von wo nur die Kombination {114}, {014} angegeben wird. Ferner hat auch die Kombination {111}, {001} stärkste Verbreitung, was für die Form {111} ins Gewicht fällt und bei {001} ausschlaggebend ist für die stark gesteigerte F-Zahl.

Als Überraschung ist die Tatsache zu registrieren, daß die Form {011}, trotzdem sie ihre Rangordnung behauptet, viel kleineren F- als P-Wert hat. Sie muß daher viel mehr lokal bedingt sein als {111}, {001}, und es ergibt sich somit die Tatsache, daß {111} für sich und ferner {111}, {001} in Kombination allein fast universelle Verbreitung haben.

Das Zurücktreten der zwei wichtigsten Formen der Zone [010], nämlich von {011} und {010}, ist ein Beweis mehr dafür, daß die Zone der Bipyramiden II. Stellung weit weniger grundlegende Bedeutung für den Anatas besitzt als diejenige der Bipyramiden I. Stellung.

Von großem Interesse erscheint die Antwort auf die Frage, ob sich beim Steigern des Formenreichtums auf den Lagerstätten eine regelmäßige Reihenfolge in dem Hinzutreten neuer Formen feststellen läßt. Beim Anatas ist dies nicht der Fall, wie aus folgendem hervorgeht. Tabelle 25 zeigt, in welcher Weise die persistentesten Formen ($F > 10$) an den verschieden formenreichen Lagerstätten beteiligt sind. Die Zahlen sind Prozente der Gesamtzahl von Fundorten einer gegebenen Formenzahl: z. B. auf 95% der Lagerstätten von höchstens zwei Formen ist {111} gefunden worden[1].

Tabelle 25.

Verteilung der Hauptformen auf die Lagerstätten.

	111	001	011	117	113	115	112	110	017	1.5.19	030	010
Lagerstätten mit nur 1 Form	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
mit höchstens 2 Formen	95	83	0	0	5	0	0	0	0	5	0	0
» » 3 »	100	50	20	20	20	10	10	20	20	0	0	10
» » 4 »	100	75	25	25	25	12,5	25	25	25	12,5	25	12,5
» » 5 »	100	75	25	100	25	25	25	0	0	25	50	0
» » 6 »	100	80	80	40	40	40	60	0	0	0	0	20
» bis 8 Formen u. mehr	100	100	90	80	70	70	40	70	50	70	60	50

Deutlich geht hervor, daß auf Lagerstätten mit nur einer Form ausschließlich {111} in Betracht kommt, unter Ausschluß also der Formen {117} und {112}, die ebenfalls unkombiniert auftreten. Auf Lagerstätten mit

1) Alle die Zahlen haben natürlich nur provisorische Bedeutung und müssen durch weitere Untersuchungen immer mehr und mehr verbessert werden.

höchstens 2 Formen ist {111}, {001} allein maßgebend, das Hinzutreten der anderen Formen trägt mehr zufälligen Charakter. Schon auf Lagerstätten von höchstens 3 Formen ist es unmöglich, eine charakteristische Kombination von 3 Formen anzugeben, indem neben {111} und {001}, das wiederum zu hohen Prozenten vertreten ist, fast die ganze Reihe der übrigen persistenteren Formen in Erscheinung tritt, und zwar mit weitgehend gleichmäßiger Beteiligung. Ein besonderes Hervortreten einer weiteren Form ist nicht zu konstatieren. Bei weiterem Steigen der Formenzahl bleiben diese Verhältnisse bestehen. Überall ist die Kombination der Formen {111}, {001} sehr hochprozentig vertreten und deshalb als Grundlage anzusprechen. Der Anteil der anderen Formen steigert sich ständig von Kategorie zu Kategorie, jedoch in recht gleichmäßiger Weise für die ganze Formenserie. Etwaigem Verschwinden einer Form in der einen oder anderen Kategorie wird kaum eine prinzipielle Bedeutung zukommen, auch kann, bei dem allgemeinen Mangel an Gesetzmäßigkeit und der geringen Fundortszahl, der Tatsache, daß auf Lagerstätten mit höchstens 6 Formen {117} neben {111} zu 100% vertreten ist, nicht viel Wichtigkeit zugeschrieben werden.

Zusammenfassend ist also zu konstatieren, daß, sobald eine Lagerstätte mehr als 2 Formen führt, irgendeiner der im vorhergehenden abgeleiteten Kombinationstypen auftreten kann, ohne daß dem einen wesentlich mehr Wahrscheinlichkeit zukäme als den anderen.

Würden auch die Formen von geringerer allgemeiner Fundortspersistenz noch in Betracht gezogen, so würde sich nichts ändern, da keine der Formen innerhalb der verschiedenen Kategorien sich höhere Geltung verschafft, was an und für sich sehr wohl möglich gewesen wäre.

4. Der Habitus der Anataskristalle.

Nachdem die eingehende Untersuchung der Formen und ihrer Kombinationsverhältnisse dazu verholfen hat, die allgemeine kristallographische Orientierung der Entwicklungsbestrebungen am Anatas festzustellen, bleibt noch zu untersuchen, ob unter den verschiedenen zur Entwicklung gelangenden Formen und Zonen, gewisse das Kristallbild konstanterweise mehr beherrschen als andere, so daß sie in höherem Grade formbestimmend wirken als die anderen; es gilt mit anderen Worten, festzustellen, ob die Formenentwicklung nach Richtungen oder Zonen verschiedene Intensitätsgrade aufweist.

Zur Beantwortung solcher Fragen bedarf es eines Studiums der Habitus- und Trachtverhältnisse des Anatas. Eine irgendwie erschöpfende Behandlung dieses Themas würde den Rahmen vorliegender Arbeit übersteigen und ist von dem Autor als besondere Untersuchung geplant. Hier konnte lediglich eine Analyse der Sammlung von Anatasabbildungen in dem Kristallatlas von V. Goldschmidt (Heidelberg 1913) vorgenommen werden, in der

Hoffnung, daß, trotzdem ein solches Vorgehen in keiner Weise erschöpfend sein kann, wenn nicht alle Einzelheiten, so doch die Hauptzüge der Habitusgestaltung zur Geltung kommen werden[1]). Die zweckmäßigste Untersuchungsmethode scheint, trotzdem sie stark subjektiver Natur ist, die von Goldschmidt vorgeschlagene zu sein (R. Görgey und V. Goldschmidt, diese Zeitschrift 1913). Sie besteht in folgendem. Es wird eine Dreiteilung der an den Kristallen abgebildeten Flächen vorgenommen in dem Sinne, daß stark vorherrschende Flächen in eine Kategorie, kleinere Flächen, die z. T. noch mitbestimmend für den Habitus sein können, in eine zweite, ganz kleine Flächen endlich, die höchstens durch Häufung den Habitus in seinem Gepräge beeinflussen können, in eine dritte Kategorie vereinigt werden. Von einer Form wird festgestellt, wie oft ihre Flächen in jeder dieser Kategorien zu finden sind, wobei die Summe für die erste Kategorie mit dem Gewicht 3, für die zweite mit dem Gewicht 2, für die letzte mit dem Gewicht 1 versehen wird. Die Gesamtsumme Σ der so erhaltenen Werte gibt ein Maß für den Anteil der Form an der Habitusgestaltung der abgebildeten Kristalle.

Auf Grund der so erhaltenen Summen gelangt man zu folgender (Tabelle 26a) Reihenfolge von Formen, wobei nur solche mit Summen von über 10 aufgenommen sind.

Tabelle 26.

a) Form	Σ	b) Form	Σ_1
111	250	111	183
001	115	010	60
011	94	001	48
010	82	117	36
117	73	113	24
113	47	112	18
335	42	110	15
110	34	335	15
115	33	223	12
1.5.19	32	133	12
112	28	011	6
133	19	017	3
017	17	013	3
013	13	352	3
031	13	021	0
223	13	1.5.19	0
352	11	115	0

1) Ein schwerwiegender Grund, der gegen ein solches Vorgehen spricht, ist die Überlegung, daß wohl öfters ein Vorkommen gerade wegen ungewöhnlicher Ausbildung gezeichnet wird, so daß die Zeichnungssammlung einen geradezu verzerrten Eindruck vermitteln würde.

Man erkennt als erstes die Tatsache, daß zwischen der in der Tabelle 26a angegebenen Reihenfolge der Formen und der Reihenfolge der nach Persistenz geordneten Liste in Tabelle 3 eine unverkennbare Analogie besteht. Die hier angeführten Formen sind in der großen Mehrzahl auch hoch persistente Formen, was z. T. diese Übereinstimmung erklärt; denn es bringt das häufige Auftreten einer Form, auch wenn sie nur mit klein ausgebildeten Flächen erscheint, notwendigerweise eine Steigerung der Σ-Zahl mit sich. Es empfiehlt sich daher, in der so getroffenen Auswahl von Formen eine noch weitere Einengung vorzunehmen, indem die Formen der Liste 26a nach ihren Summen der Kategorie 1 allein neu geordnet werden. Die so entstandene Reihenfolge gibt die Tabelle 26b wieder. Es sind die Unterschiede in der Aufeinanderfolge der zwei Tabellen recht interessant. Die Form {011} hat in 26b ihre wichtige Stellung verloren und gesellt sich zu den übrigen Bipyramiden II. Stellung unten in der Liste. {010} ist an die zweite Stelle gerückt, das Prisma {110} nimmt in 26b eine noch tiefere Stellung ein als in 26a. Auf {001} folgt die Reihe der stumpfen Bipyramiden I. Stellung, und zwar in der Reihenfolge ihrer Persistenzzahlen. Nur {115} fällt gänzlich aus der Reihe heraus und stellt sich mit $\Sigma_1 = 0$ unten in die Liste. Einzig {133} hat unter den ditetragonalen Formen eine etwas höhere Stelle in der Liste, indem {1.5.19} ganz nach unten verschoben ist.

Man gelangt somit zu folgendem höchst bedeutsamen Schlusse, von dem anzunehmen ist, daß er sich auch bei einem weitergefaßten Untersuchungsmaterial bewahrheiten würde.

Die an der Gestaltung des Habitus der Anataskristalle am stärksten beteiligten Formen sind auch hoch persistente Formen. Die Grundpyramide {111} ist weitaus die wichtigste unter diesen; das Prisma II. Stellung {010} und die Basis {001} schließen sich ihr an, fernerhin noch die persistenteren Formen unter den Bipyramiden I. Stellung, ausgenommen {115}. Die Bipyramiden II. Stellung, welche z. T. als Flächen zweiter Kategorie größere Verbreitung haben, sind als vorherrschende Formen von mehr untergeordneter Bedeutung und Verbreitung. Desgleichen auch das Prisma I. Stellung und die ditetragonalen Bipyramiden.

Diese Konstatierung verleiht den Typen, wie sie im vorhergehenden Abschnitt rein auf Grund der Formenführung aufgestellt wurden, ein erhöhtes Interesse, da aus ihr hervorgeht, daß diese Typen z. T. wenigstens sich mit Habitustypen decken müssen, indem letztere von den zu oberst in Tabelle 26b stehenden Formen, also den haupt-habitusbestimmenden Formen gegeben erscheinen. Auf diese Habitustypen mag noch in Kürze hingewiesen werden.

Es wird die Übersicht der Habitustypen erleichtern, wenn diese von einem und demselben Grundtypus abgeleitet werden. Als solcher ist ein

idealer oder theoretischer Kristalltypus gewählt worden, dessen Formenentwicklung und relative Flächengrößen auf Grund folgender Überlegung festgestellt wurden.

Es zeigte sich im letzten Abschnitte als wahrscheinlich, daß die »doppeltprismatische« Gruppe als Produkt der vielseitigsten Entwicklungsbedingungen, die am Anatas in Erscheinung treten, aufzufassen ist. Somit müßten den Kombinationen, welche für diese Gruppe typisch sind, eine gewisse Bedeutung als Sammeltypen der Anataskombinationen im allgemeinen zukommen. Um die Entwicklung der so gewählten Formen nach keiner Richtung hin zu spezialisieren, wurde für alle dieselbe Zentraldistanz eingesetzt, womit die relative Größe der Flächen bei gegebener Kombination von selber bestimmt ist. Fig. 7 *A* zeigt ein Beispiel dieses »theoretischen Habitustyps«; um die Zeichnung nicht zu überlasten, wurde die Kombination auf Formen beschränkt, welche hohe Teilpersistenzwerte für die »doppeltprismatische« Gruppe aufweisen, es könnten nach Belieben noch Formen der Tabelle 20 hinzugefügt werden.

Der Grundtypus fällt durch ausgesprochen isometrischen Bau auf, was durch die scheinbare Unterdrückung des Achsenverhältnisses durch die einheitlichen Zentraldistanzen bedingt wird; die Gestalt ist etwa tonnenförmig zu nennen. Von einem Vorwalten irgendwelcher Flächen oder Zonen kann nicht gesprochen werden. Höchstens scheint {011} etwas hervorzutreten, was aber nur auf dem Fehlen von stumpfen Bipyramiden II. Stellung beruht und aufgehoben wäre, sobald solche der Kombination noch hinzugefügt würden. Eine andere Auswahl von Bipyramiden würde das allgemeine Aussehen des Körpers wenig verändern; das Hinzutreten von weiteren Formen zu der Kombination würde das isometrische Aussehen noch erhöhen und mehr kugelig gestalten. So kann man zusammenfassend etwa definieren:

»Der Grundhabitustyp hat tonnenförmige oder kugelige Gestalt, was auf der Führung von zahlreichen gleichwertig ausgebildeten Formen beruht. Eine Kombination von der Art der ‚doppeltprismatischen' Gruppe ist für den Typ in seiner reinen Ausbildung charakteristisch.«

Es finden sich in der Natur Kristalle, welche dem Grundtyp (der soweit rein theoretisch abgeleitet ist) sehr nahe stehen. So stellt z. B. die Abbildung Kristallatlas Nr. 58 (Anatas von der Alpe Lercheltini nach C. Klein, Jahrbuch für Min. 1875) wesentlich nichts anderes dar als einen Kristall von diesem Habitus, wenngleich ein etwas stärkeres Hervortreten der Zone [010] zu erkennen ist. Klein rechnete diesen Kristall zu seinem Typus II auf Grund der Führung von Form {117}; man gelangt auch tatsächlich von ihm ganz zwanglos zu den charakteristischen Vertretern dieses Typs. Ebenso leicht kommt man aber vom Grundtyp zu den anderen Haupttypen

(siehe unten), und gerade dadurch erscheint die gesonderte Stellung im Mittelpunkt des Systems gerechtfertigt.

Auch die Abbildungen

Atlas	Nr. 65 u. 66[1])	(Anatas von der Alpe Lercheltini nach Zepharovich, Lotos 1880 u. diese Ztschr. 1882, Bd. 6)
»	Nr. 75 u. 76[2])	(Anatas von ebendaher nach G. Seligmann, diese Ztschr. 1886, Bd. 11)
»	Nr. 48[3])	(Anatas von ebendaher nach C. Klein, Neues Jahrb. 1872)

zeigen unverkennbar die Verwandtschaft mit dem Grundtypus, wenngleich das stärkere Hervortreten der Zone [110] in allen Fällen den Habitus schon deutlich modifiziert hat.

Nach den Angaben der Tabelle 26b vollzieht sich dieses Hervortreten der Zone [110] mit Vorliebe in zweierlei Weisen. Entweder (und das ist weitaus der häufigste Fall) ist es die Grundpyramide, welche besonders groß zur Entwicklung gelangt, oder es sind Formen von den stumpfen Bipyramiden, welche vorherrschend werden. Die erste Tendenz führt im extremen Fall zu dem außerordentlich häufigen Fall von Kristallen, die das unkombinierte {111} zeigen, die zweite zu dem ganz seltenen Auftreten von unkombinierten stumpfen Bipyramiden, was scheinbar nur für {112} und {117} beobachtet worden ist.

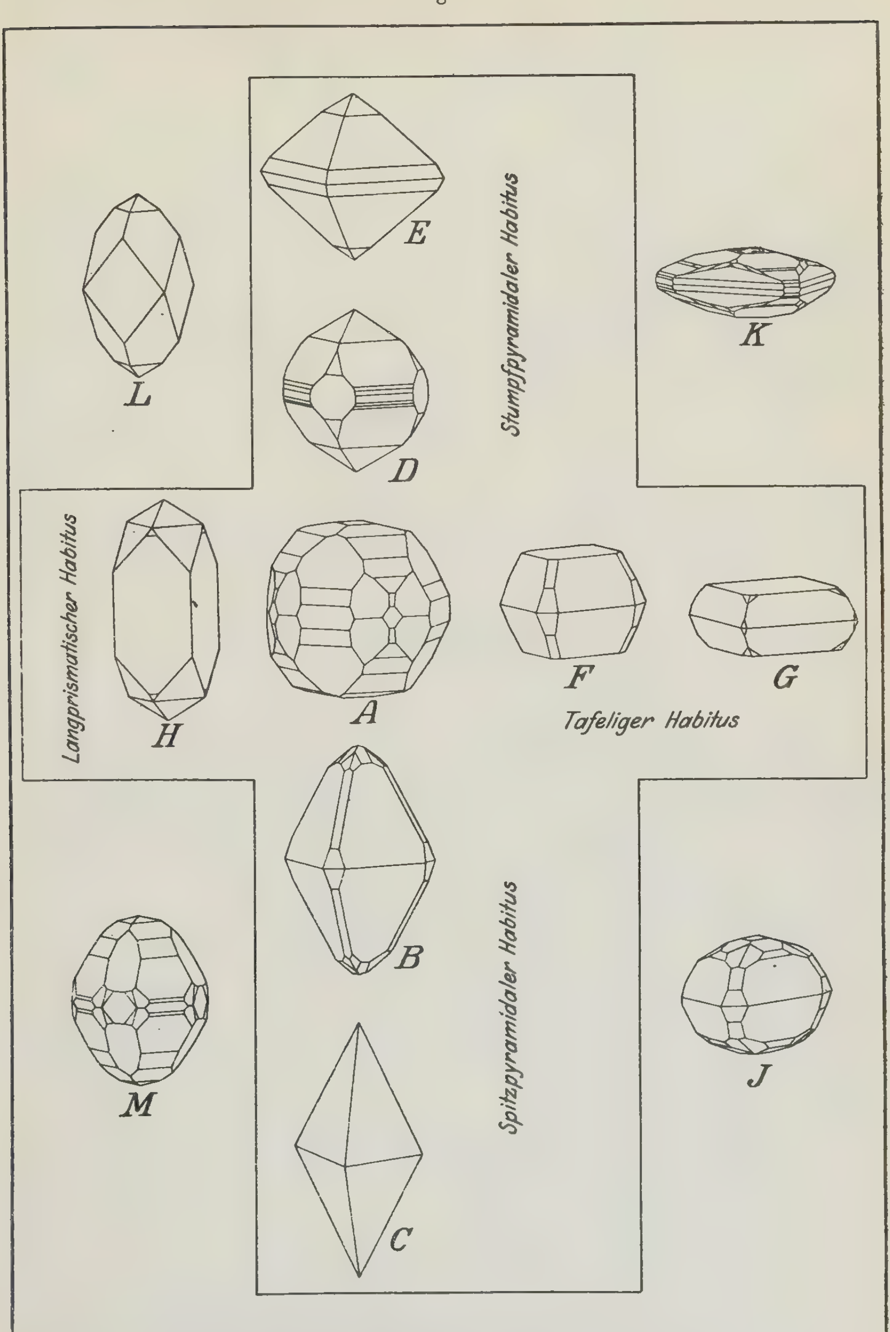
Figuren 7 *M*, *J* stellen Übergänge vom Grundtypus zum Typus mit vorherrschendem {111} dar, die beiden Figuren 7 *B*, *C* sind Beispiele reiner Entwicklung dieses Habitustyps. Das Achsenverhältnis 1 : 1,7771 für Anatas bringt es mit sich, daß die Grundpyramide sehr spitze Gestalt hat[4]), und dieselbe kommt an Kombinationen, welche von dieser Form beherrscht werden, ebenfalls zur Geltung. Es mag darum der Ausdruck »spitzpyramidale« Habitusentwicklung für sie angewendet werden, wie dies bei Hintze usw. geschieht. Eine Verwechslung mit Kristallen, die von spitzeren Bipyramiden als {111} beherrscht werden, ist wenig zu befürchten, da solche äußerst selten sind (siehe Tabelle 26b) und deshalb kaum in Betracht kommen. Der Typus deckt sich vollständig mit dem Kleinschen »Typus I«, welcher ebenfalls auf Grund des vorherrschenden {111} definiert ist. Diesen Habitustyp mit irgendeinem besonderen Kombinationstyp identifizieren zu wollen, scheint nicht angängig zu sein, was daraus hervorgeht, daß sich im Atlas Beispiele finden, welche rein auf Grund der Formenführung zu jeder der Gruppen des vorigen Abschnittes (außer der »doppeltprismatischen«) zu stellen wären. Ähnlich wie die Form {111} in allen Gruppen des letzten

---

1) Siehe Figur 7 *M*. 2) Siehe Figur 7 *K*. 3) Siehe Figur 7 *J*.

4) Diesem Umstand verdankt der Anatas seine Namengebung durch R. J. Haüy.

Fig. 7.



Habitustypen des Anatas.

Abschnittes eine wesentliche Rolle spielt, wird der spitzpyramidale Habitus wohl überall anzutreffen sein.

Von den Kristallen, die im Atlas abgebildet sind, werden etwa folgende dem reinen spitzpyramidalen Typ zuzuordnen sein: Nr. 1—33, 38, 39, 41, 43, 47, 55, 81, 83, 84, 89, 90, 97, 98, 106—108 und 123—126.

Im Gegensatz zum einfachen Fall des spitzpyramidalen Habitus müssen bei der »stumpfpyramidalen« Habitusentwicklung eine Reihe von Spezialfällen ins Auge gefaßt werden. Wie aus der Tabelle 26b hervorgeht, ist das Vorherrschen einer der Formen {117}, {113}, {112} am häufigsten zu konstatieren. Die Abbildungen Fig. 7 *D*, *E* sollen an typischen Beispielen den Kontrast zum spitzpyramidalen Typ dartun. Von den Abbildungen im Atlas stellen etwa folgende Beispiele die reine Ausbildung des Typs dar:

mit herrschendem {117} Figuren 49, 56, 57, 82, 117 (Übergang zum langprismatischen Typ mit {010}), 118,
» » {113} » 67, 74(?), 87, 88,
» » {112} » 42, 45, 85, 93.

Als Beispiele von mehr seltenen Entwicklungsarten aus dieser Gruppe sind

Fig. 63 (Anatas vom Cavradi nach G. v. Rath, Monatsber. Ak. Berlin 1875)

mit herrschendem {337}, oder mit herrschendem {225}

Fig. 94 (Anatas von Valon de la Meige nach A. Lacroix, Min. de France 1901)

anzuführen. Es ist interessant zu konstatieren, daß beide Fälle gegen den Typ mit {112} hintendieren; diese Form spielt (auch durch das unkombinierte Auftreten) überhaupt eine auffallende Rolle in dieser Gruppe, weshalb ein Beispiel der reinen Entwicklung und ein Beispiel mit {335} (also ebenfalls gegen {112} hintendierend) für die Tafel gewählt wurden.

Ein weiterer Fall, der zu typischen stumpfpyramidalen Kristallen führt, ist das starke Hervortreten zweier oder mehrerer Formen aus dieser Reihe. Ein Beispiel bietet Figur 7 *K*, an welchem {117} neben dem vorherrschenden {119} stärker hervortritt. Allerdings treten hier noch Formen II. Stellung ebenfalls in den Vordergrund, weshalb der Typ in nicht ganz reiner Entwicklung erscheint und sich mehr dem Grundtyp nähert. Im Atlas sind folgende Figuren gute Beispiele:

Fig. 65 mit {335} und {113} (Anlehnung an den Grundtyp!)
» 50 » {335} » {117}
» 72 » {225}, {113}
» 75, 76 siehe Figur 7 *K* » » » »
» 121 mit {113} und {119}.

Zu diesen treten noch die Kristalle hinzu, an welchen {111} neben einer stumpfen Bipyramide herrscht. Sie verbinden die spitzpyramidalen

und stumpfpyramidalen Typen miteinander und werden sich bald mehr der einen, bald mehr der anderen Gattung nähern. Beispiele aus dem Atlas:

Fig.	70	mit	{111}	und	{113}
»	86	»	{111}	»	{337}
»	100, 101	»	{111}	»	{112}
»	104	»	{111}	»	{112}

Somit sind die wichtigsten Entwicklungsmöglichkeiten des »stumpfpyramidalen« Habitustyps in seiner reinen Ausbildungsart erschöpft. Die Parallelen mit den Kombinationsgruppen ergeben sich für die wichtigsten Fälle {117}, {113}, {112} von selbst, indem diese Formen ja alle in bezug auf ihre Eigenschaften und Bedeutung als Leitformen der Kombinationen diskutiert worden sind. Es ist natürlich nicht möglich, in umgekehrtem Sinne, nämlich von den Kombinationen ausgehend, a priori irgendwelche Schlüsse zu ziehen, da eine »rein pyramidale« Kombination mit {117} z. B. ebensogut spitzpyramidalen oder »tafeligen« (siehe unten) Habitus haben kann wie einen stumpfpyramidalen. Die Lösung der höchst wichtigen und interessanten Frage, wann die eine und wann die andere Entwicklung einsetzt, kann nur an Hand einer eingehenden Lagerstättenstatistik, verbunden mit paragenetischen Studien, versucht werden.

Extreme Fälle des stumpfpyramidalen Habitus bedingt durch das Herrschen von Formen wie {119}, z. B. Figur 7*K*, tragen bereits eine stark abgeplattete Gestalt zur Schau. Sie leiten gewissermaßen über zu denjenigen Fällen, in welchen die Basis für den Kristall formbestimmend wird, was zu tafeligem Habitus führt. Es ist dies, wie schon die Tabelle 26b zeigt, eine sehr häufige Entwicklung; Figuren 7*F*, *G* zeigen zwei Beispiele des reinen Typs. Der Atlas bietet weiterhin solche in den Figuren

35—37, 40, 44 (Übergang zum stumpfpyramidalen Typ), 46, 51, 64, 68, 69, 91, 92, 95, 96, 99, 102 (Übergang zum spitzpyramidalen Typ; diesem näher stehend), 109.

Die abgebildeten Kristalle haben oft verhältnismäßige Formenarmut, und es lassen die Kombinationen vermuten, daß der tafelige Habitustyp mit allen Kombinationsgruppen vereinbar ist.

Gewissermaßen ein Gegenstück zu diesen tafeligen oder abgeplatteten Kristallen bilden diejenigen Habitusentwicklungen, an welchen ein langprismatischer Habitus zutage tritt. Derselbe ist mit einer Ausnahme, die unten noch erwähnt wird, stets das Produkt des Dominierens der Form {010}. Dieser Habitustyp, den man oft als »Zirkontyp« erwähnt findet, deckt sich mit dem Typus III von C. Klein, bei welchem das Vorherrschen des Prismas II. Stellung ebenfalls maßgebend ist. Figur 7*H* gibt ein typisches Beispiel, dem noch die Abbildungen im Atlas

Figuren 34 (?), 54, 59, 60, 79, 111, 113, 114, 116, 119

anzuschließen sind. Die maßgebenden Kombinationen scheinen im allgemeinen ziemlich formenarm zu sein und gehören somit zu der bereits besprochenen Unterabteilung der Kombinationen mit {010}.

Ebenfalls zu dieser gehört ein Habitustyp, der einen eigenartigen Übergang zwischen dem langprismatischen und dem stumpfpyramidalen darstellt. Figur 7 *L* zeigt einen typischen Fall. Im Atlas finden sich in

Figuren 61, 62, 115

noch Abbildungen desselben. Es sind Kristalle, die neben dem Prisma II. Stellung noch eine oder zwei stumpfe Pyramiden führen, und zwar ist die Ausbildung so, daß eine gewisse Gleichwertigkeit der Formen zustande kommt. Klein faßte diese Fälle zu einem selbständigen Typ zusammen (Typus IV) und definierte zunächst auf Grund der Führung von {223} neben {010} als leitende Formen. Er konstatierte dann, daß {335} für {223} stellvertretend sein kann, und bereicherte den Typus noch durch eine Reihe von Formen, von welchen aber anzunehmen ist, daß sie die reine Ausbildung verwischen werden, indem der normale langprismatische Habitus erscheinen wird. Es ist auffallend, daß auch hier Formen, die nur wenig von {112} entfernt sind, als bedingend für den Habitus in Erscheinung treten. Das Gleichgewichtsverhältnis der Formen, das etwas unsicher macht, wohin der Habitus zu rechnen ist, läßt begreifen, daß diese Entwicklung als Typ für sich aufgefaßt wurde. Sie mag alles in allem dem prismatischen etwas näher stehen als dem typisch stumpfpyramidalen; auf alle Fälle muß sie für die Betrachtung der Wachstumsverhältnisse von besonderem Interesse sein, indem sie die, für Anatas sehr wichtige Entwicklung mit {010} mit einer ganz charakteristischen stumpfpyramidalen Entwicklung in überaus bezeichnender Weise verbindet.

Im Jahre 1911 veröffentlichten Palache und Warren (diese Ztschr. Bd. 49) einen neugefundenen Anatashabitus, der auf dem Vorherrschen von {110} beruht. Er ist abgebildet im Atlas auf

Figuren 127 und 128.

Die Entwicklung bildet, indem sie außerordentlich ungewöhnlich sein muß, einen vollständigen Kontrast zu den sonst auftretenden und auf gewissen Lagerstätten durchaus nicht seltenen langprismatischen Kristallen mit {010}. Das ganz vereinzelte Auftreten (zu dem allerdings noch weitere Funde hinzukommen können) ist um so auffallender, als bei der Persistenzbetrachtung wie bei der Analyse der Kombinationen gezeigt werden konnte, daß die beiden Prismen in ihrem Verhalten vielfach ganz parallel laufen. Allerdings waren es die formenreichen prismatischen und doppeltprismatischen Kombinationen, an denen dies zur Geltung kam, und von solchen Kombinationen mußte angenommen werden, daß sie unter besonders vielseitigen Entwicklungsmöglichkeiten zustande kamen. Somit dürfte es erscheinen, daß, wenn

für die komplizierteren Verhältnisse des Wachstums beide Prismen in bezug auf Entwicklung ähnlich günstig gestellt sind, bei den einfacheren hingegen, wie sie sonst für »rein pyramidale« Kombinationen maßgebend sind, {010} und {110} doch wesentlich verschieden eingestellt sind, und daß von beiden Formen {010} bedeutend günstigere Entwicklungsmöglichkeiten zur Verfügung hat als die Form I. Stellung. Erinnert sei noch daran, daß {010} merklich tiefere Fundortspersistenz hat als {110}, was das Hervortreten des Prismas II. Stellung als stark lokal bedingt erscheinen läßt. Der Kontrast zur übrigen Habitusentfaltung läßt dies von vornherein vermuten.

Aus der Tabelle 26 geht hervor, daß die ditetragonalen Bipyramiden als herrschende Formen kaum in Betracht kommen; in seltenen Fällen tritt dies dennoch auf, wofür der Atlas in

Figuren 77, 78

einen Beleg bietet, und es schließen sich ferner an die

Figuren 70, 71 110, 112, 120.

Fig. 70 (Anatas vom Binnental nach G. Seligmann, N. Jahrb. 1881) ist bereits zu dem stumpfpyramidalen Habitustyp gezählt worden; er bildet mit seinen großen Flächen {352} gewissermaßen einen Übergang zu Kristallen mit ausgesprochener Dominierung der ditetragonalen Formen.

Fig. 71 (Anatas aus dem Binnental, wie oben) zeigt dies noch deutlicher; hier treten an einem stumpfpyramidalen Kristall mit {335}, {113}, {111} eine Reihe von ditetragonalen Formen auf, von welchen besonders {133} groß ausgebildet ist.

Figuren 77, 78 stellen einen Kristall mit ganz reiner ditetragonaler Ausbildung dar (Anatas aus dem Binnental nach G. Seligmann, diese Ztschr. 1886, Bd. 11). Der Kristall läßt sich in keine der bis jetzt aufgestellten Kategorien von Habitustypen einordnen; die Form {133} ist hier durchaus dominierend und habitusbestimmend. Die übrige Formenführung lautet {010}, {011}, {119}, {113}, {112}, {223}, {111}, {221}, {352}, {153}(?), {4.9.12}.

Fig. 110 (Anatas aus dem Binnental nach M. Henglein, a. a. O.), die einen seinem Wesen nach stumpfpyramidalen Kristall mit herrschendem {117} darstellt, verdient Erwähnung an dieser Stelle wegen seiner groß ausgebildeten {352}-Flächen, die allerdings nur in einem Quadranten erscheinen. Auch {010} ist auffällig entwickelt, so daß die Klassifizierung erschwert wird.

Fig. 112 (Anatas aus dem Binnental, wie oben) führt {133} in ungewöhnlich großer Ausbildung; der Kristall führt wenige andere Formen, nämlich {010}, {111}, {335}, von welchen besonders {010} hervorsticht. Eine Klassifizierung unter den prismatischen Typen ließe sich rechtfertigen. Ganz ähnlich scheint es sich mit dem Kristall der Fig. 120 zu verhalten.

Es gibt im Atlas weitere Abbildungen von Kristallen, die analog den letzten zwei Beispielen quasi Gleichgewichtstypen darstellen; es erscheinen

mehrere Formen an ihnen in etwa gleich großer Ausbildung, so daß eine dominierende Fläche schwer zu bezeichnen ist. In Betracht kommen die folgenden:

Figuren 52, 53, 80, 103, 122.

Fig. 52 (Anatas von Brasilien nach A. Descloizeaux, Man. 1874) zeigt {117}, {111}, {1.5.19} ungefähr im Gleichgewicht. {111} ist leicht vorherrschend, doch wäre der Kristall noch am ehesten zu den stumpfpyramidalen mit {111} neben der stumpfen Bipyramide zu rechnen.

Der Kristall Fig. 53 (Anatas von Brasilien, wie oben) führt: an Formen I. Stellung {111}, {117}; an Formen II. Stellung {011}, {017} und ferner noch die Basis {001}. Das Gleichgewichtsverhältnis rührt von ca. gleich starker Entwicklung der Formen I. und II. Stellung.

Auch Fig. 80 (Anatas von Biella nach Sella, Revista 1891) mit den Formen {011}, {017}, {111} zeigt ganz ähnliche Verhältnisse.

Fig. 122 (Anatas vom Binnental nach M. Henglein, a. a. O.) zeigt eine Kombination {010}, {011}, {113}, {335}, {133}, mit ungefähr gleichmäßig starker Entwicklung aller Formen.

Fig. 103 (Anatas vom Binnental nach Millosevich, Rend. Ac. Luc. 1905) vereinigt die Formen {001}, {113}, {221}, {023}, {2.11.12}, {11.25.5}, {133}, alle ungefähr im Gleichgewicht. Dieser Kristall zeigt zweifellos Anlehnung an den Grundtyp, wie wohl von allen Beispielen dieser letzten Kategorie angenommen werden darf, daß sie bei meist beschränkter Formenführung dennoch die eine Eigenschaft vom Grundtyp besitzen: nämlich (annähernd) gleiche Zentraldistanz für alle Formen.

In der vorliegenden Untersuchung, die lediglich auf Kristallgestalt abgestellt war, ist die Frage der Zusammenhänge zwischen Habitus und Kombinationstyp nur gestreift worden. Daß gewisse nahe Verwandtschaften bestehen, ist zweifellos, sicher aber auch, daß ein Kombinationstyp mehreren Habitustypen angehören kann. Es schien nicht angängig zu sein, das spärliche zur Verfügung stehende Material zur Grundlage einer statistischen Untersuchung zu machen, denn nur eine solche auf ganz breiter Basis wird in dieser Frage Klarheit schaffen können.

Schlußwort.

Das Bild der Anatasmorphologie, wie es aus der vorliegenden Studie hervorgeht, ist ein ungemein charakteristisches. Seine hauptsächlichsten Merkmale sind die folgenden:

a) Der ganz überwiegend pyramidale Entwicklungstyp.

b) Die grundlegende (alles andere weit überragende) Bedeutung der Formen **{111}**, **{001}**, {011}, was sich kombinatorisch, nach Verbreitung auf den Lagerstätten, sowie auch im Habitus kundtut.

c) Das weitere Hinzutreten in den Kombinationen, auch bei den formenreichsten, von nur einer weiteren wichtigen Form aus der Reihe

{117}, {115}, {113}, {112}, {110} und {010}

zu den obengenannten. Je stumpfer die Form, um so wichtiger ist die Rolle, welche sie in dieser Eigenschaft als Hauptergänzungsform spielt.

Stellt man sich die Frage, inwieweit diese Eigenschaften speziell für Anatas charakteristisch sind, so muß der Vergleich mit einem anderen Mineral von ähnlichem allgemeinem Typus am ehesten die Antwort liefern können. Vorzüglich dazu geeignet erscheint der Schwefel, der ja bekanntlich als rhombisches Gegenstück zum Anatas gilt, speziell auch deshalb, weil eine umfassende morphologische Studie von P. Niggli (dieser Band S. 490) gerade das erwünschte Vergleichsmaterial bietet.

Zunächst sind es zwei Eigenschaften des Schwefels, die besonders auffallen. Einmal die sehr ausgesprochen tetragonale Anordnung seiner Formenentwicklung, des weiteren dann auch das Achsenverhältnis 0,8131 : 1 : 1,9034, das ähnlich wie beim Anatas zu spitzpyramidaler Entwicklung führen muß. In der Tat erinnern manche Habitustypen des Schwefels unmittelbar an diejenigen vom Anatas.

Weitere Analogien sind geboten einerseits durch die Zone [110], die an beiden Mineralien die grundlegende ist, andrerseits durch das Verhalten der Vertikalprismen, die zwar wichtige Formen darstellen, aber funktionell den Bipyramiden gegenüber untergeordnet erscheinen. Der Parallelismus läßt sich aber noch weiter ins Detail verfolgen, wie aus der Tabelle 27 hervorgeht, in welcher die persistentesten Formen beider Mineralien einander gegenübergestellt sind. Das häufige Auftreten von sich entsprechenden Formen in beiden Listen, sowie auch manche Übereinstimmungen in der Reihenfolge der Formen fallen sofort auf.

Recht scharf dagegen heben sich Anatas und Schwefel voneinander ab in der Modalität ihrer Entwicklungen. Schon in der Anordnung der Entwicklungszonen äußern sich Unterschiede von grundlegender Bedeutung. Zwar steht das [110] von Anatas dem [110] des Schwefels gegenüber, ferner auch [010] des ersteren den zwei Zonen [100] und [010] des letzteren, doch sind beim Schwefel auch die weiteren Entwicklungszonen vom Typus [$uv0$] (es sind die Zonen [310], [130], [510], [210][1])), im Gegensatz zur typischen Anatasentwicklung nach [uuw] und [111]. Der »Formenkranz« um {001} am Anatas, der einen so charakteristischen Zug der Entwicklung darstellt, fehlt dem Schwefel vollkommen. Es wird später gezeigt werden, daß dies z. T. eine Folge des Kontrastes zwischen dem di-atomaren Bau von Anatas und dem mono-atomaren Bau des Schwefels ist.

Doch ergibt sich wohl der größte Unterschied zwischen den beiden Mineralien bei der Betrachtung von Nigglis Übersichtstabelle der Fundorte und ihrer Formen. Dort ist zu sehen, wie mit geradezu erstaunlicher

1) Zonen [130] und [150] sind auch beim Anatas angedeutet, spielen aber in der Entwicklung gar keine Rolle.

Regelmäßigkeit die einfachen Grundkombinationen sich ständig weiterentwickeln. Ist eine Form bei einem gewissen Grade des Formenreichtums aufgetreten, so bleibt sie bei Kristallen größerer Formenzahl fast stets koexistent. Die Kristallographie des Schwefels läuft auf das Verfolgen eines Kristalltyps in seiner allmählichen Entwicklung hinaus.

Demgegenüber die Selbständigkeit der Anatasformen, die fast einer Unvereinbarkeit der Hauptformen gleichkommt. Es ist dies bereits wiederholt betont worden, so daß hier der Hinweis genügen mag.

Tabelle 27.

Persistenteste Formen von Schwefel und Anatas.

	Schwefel	Anatas	
1	111	111	1
2	001	001	2
3	113	= 5	
4	011	011	3
		117	4
	3 =	113	5
	9 =	010	6
5	110	110	7
6	115	115	8
7	101	tetr. = 3	
		1.5.19	9
8	112	112	10
9	010	= 6	
10	013		

Die Analogien zwischen Schwefel und Anatas deuten auf ähnliche Grundbedingungen der Entwicklung hin. Über einen gewissen Punkt geht die Übereinstimmung nicht hinaus, was der Ausdruck dafür ist, daß der Anatas einer noch komplizierteren Entwicklung fähig ist als der Schwefel. Die bei ersterem neu hinzukommenden Momente finden zwanglos eine Erklärung in dem ebenfalls komplexeren molekularen Bau des Anatas, wie später noch erörtert werden soll.

Zum Schlusse dieses Abschnittes sei es dem Autor gestattet, Herrn Prof. P. Niggli für die Hilfe und für viele Anregungen den besonderen Ausdruck seines herzlichsten Dankes entgegenzubringen.

XXIX. Über bestimmte Mischkristalle.

Von

C. Viola in Parma.

(Mit 2 Textfiguren.)

Ich habe zu ergründen versucht, ob gewisse Mischkristalle, von denen man annimmt, sie seien feste Lösungen, wirklich solche sind, oder ob sie vielmehr homogene mechanische Mischungen darstellen. Ich habe mich, mit andern Worten, auf einen unsichern Standpunkt gestellt, um die Frage in diesem oder jenem Sinn zu lösen, indem ich die theoretischen Untersuchungen und die experimentellen Resultate auf ihre Stichhaltigkeit für die eine oder andere Hypothese nachprüfte.

Angefangen habe ich mit den Mischkristallen $(Mg, Zn) SO_4 + 7$ aq, die, wie bekannt, lückenlos in allen möglichen Verhältnissen vorkommen[1]). — Obwohl andere Versuche in diesem Sinne in Arbeit sind, will ich doch gleich meine Resultate bekannt machen. Man pflegt die im rhombischen System in der bisphenoidalen Klasse, bei derselben Temperatur[2]) mit analogen Konstanten kristallisierten Substanzen $MgSO_4 + 7$ aq und $ZnSO_4 + 7$ aq isomorph zu nennen; und zwar sind dieselben isomorph nicht deshalb, weil sie in allen möglichen Verhältnissen, ohne Lücken und Doppelsalze zu bilden, kristallisieren, sondern weil sie in derselben Kristallstruktur auftreten, und die beiden Elemente *Mg* und *Zn* nicht nur in dieser, sondern auch in anderen chemischen Zusammensetzungen untereinander vikariieren. Daß die Eigenschaft, Mischkristalle in allen möglichen Verhältnissen zu bilden, nicht ausreichend ist für den Isomorphismus, wird durch viele kristallisierte Substanzen wie Albit und Anorthit, Ferrichlorid und Ammonchlorid[3]) usw. bewiesen. — Die Frage bezieht sich vielmehr auf bestimmte zu messende Erscheinungen, nämlich ob die durch ihre Eigenschaften ins Auge zu fassenden Mischkristalle

---

1) W. Nernst, Theoretische Chemie 1921, 125.

2) $MgSO_4 + 8$ aq kristallisiert, wie bekannt, monoklin ebenso wie $FeSO_4 + 8$ aq.

3) W. Nernst, op. cit. 124.

feste Lösungen nach van't Hoff[1]) sind, oder aber mechanische homogene Mischungen, d. h. dünne, übereinander liegende, innig verwachsene, parallel orientierte Lamellen. — Es ist für unsere hier zu behandelnde Aufgabe überhaupt nicht von Belang zu wissen, in welcher Beziehung Mischbarkeit und Isomorphismus stehen.

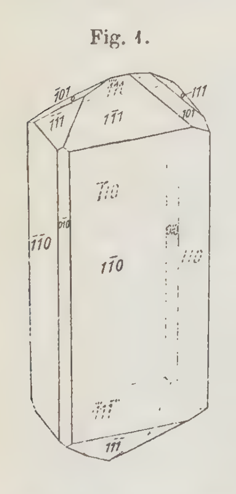
Das nicht absolut reine, von der Firma Erba in Mailand bezogene Material wurde in Wasser aufgelöst, und um gleichmäßige, langsame Verdampfung und folglich Reversibilität zu erhalten, in geschlossenen Kristallisatoren, die konzentrierte Schwefelsäure enthielten, bei verschiedenen Temperaturen wieder kristallisiert. — Die Messungen sind bei Temperaturen von 20° und 32° C vorgenommen worden. Aber die Ergebnisse bei den verschiedenen Temperaturen weichen nicht stark voneinander ab, so daß es genügen wird, nur über diejenigen zu berichten, die bei 30° C, was der beinahe beständigen Sommertemperatur meines Laboratoriums entspricht, wiederholt ausgeführt wurden.

$MgSO_4 + 7aq$.

Das spezifische Gewicht dieses Hydrats, mit 1,0441 g Substanz pyknometrisch gemessen, hat sich zu 1,676 herausgestellt. — Es weicht dies nicht stark ab von den bekannten Messungen, nämlich:

1,677	Johnson[2]),
1,677	Retgers[3]),
1,684—1,691	Petterson[4]),
1,678	Thorpe und Watts[5]),
1,694	Topsoe und Christiansen[6]).

Fig. 1.



Die Kristalle, die bei 30° aus gesättigter Lösung mit dem durch die Westphalsche Wage bestimmten spezifischen Gewicht von 1,2966 erhalten wurden, sind länglich mit ungleichmäßigen, aber vollkommenen Endungen. — Die Dimensionen betragen 2 × 3 × 6 mm. Das ideale Bild ist in Fig. 1 wiedergegeben. — Aus diesen so erhaltenen Kristallen springt der bisphenoidale Charakter ziemlich deutlich in die Augen. Die an vier Kristallen vorgenommenen Messungen waren ziemlich übereinstimmend, indem die Kristallflächen gute einheitliche Reflexe boten. Die gemessenen Winkel sind folgende:

1) van 't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chemie 1890, **5**, 322.
2) N. Jahrb. f. Min. 1907, B.-B. **23**, 315.
3) Zeitschr. f. physik. Chemie 1889, **3**, 534.
4) Nova Acta Upsal. 1874.
5) Journ. Chem. Soc. London **27**, 102.
6) Ann. chim. phys. 1874 (5), **1**, 63.

$$110 : 1\bar{1}0 = 89^\circ 24\tfrac{1}{2}',$$
$$101 : \bar{1}01 = 60\ 01,$$
$$111 : 001 = 38\ 57\tfrac{1}{3}$$

und weichen nicht stark von den bekannten Winkeln ab. In der Tat fand:

	Brooke[1])	Rammelsberg[2])
$110 : 1\bar{1}0 =$	$89^\circ 26'$,	$89^\circ 02'$,
$101 : \bar{1}01 =$	60 00,	60 27 berechnet,
$111 : 001 =$	39 03,	39 11.

Die aus der gesättigten Lösung herausgenommenen Kristalle von $MgSO_4 + 7$aq, die man wiederholt zwischen Löschpapier getrocknet hat, erhalten sich in trockener Luft, und ihre Kristallflächen bleiben mehrere Tage vollkommen glatt, so daß die Winkelmessungen keine Schwierigkeiten bieten. Um die Aufbewahrungsfähigkeit der genannten Kristalle in trockener Luft darzutun, habe ich zwei derselben mit spiegelglatten Flächen und dem Gesamtgewicht von 0,4448 g gewählt und habe sie in einem vermittelst konzentrierter Schwefelsäure trocken gehaltenen Raum aufbewahrt. Nach mehreren Stunden ihres Verweilens im genannten Raume haben sie auf 1 Gramm Substanz folgende Gewichtsteile ergeben:

1,0000 g	nach	0 Stunden
1,0000 »	»	9 »
0,9995 »	»	12 »
0,9977 »	»	31 »
0,9957 »	»	78 »
0,9930 »	»	210 »
0,9787 »	»	300 »

Es braucht mehrere Tage des Verweilens der *Mg*-Kristalle in trockener Luft, bevor sie ihre Klarheit gänzlich verlieren und sich folglich mit einem leichten, weißen Schleier bedecken. Wahrscheinlich ist es eine Veränderung von $MgSO_4 + 7$aq in $MgSO_4 + 6$aq und vielleicht in noch niedrigere Hydrate.

$ZnSO_4 + 7$ aq.

Ich habe diese Kristalle mit ebensoviel Leichtigkeit erhalten wie die vorhergehenden. — Ihr mit dem Pyknometer gemessenes spezifisches Gewicht (auf 0,9057 g Substanz) beträgt 1,9354; ist also etwas niedriger als die bekannten Daten:

1) Ann. of philos. 1823, **22**, 40.
2) Poggendorffs Ann. d. Phys. 1854, **91**, 342.

2,008 Topsoe und Christiansen[1]),
1,976 Hoeker[2]),
1,974 Thorpe und Watts[3]),
1,958 Schiff[4]),
1,954 Schroeder[5]).

Die Kristalle, welche bei etwa 30° C aus gesättigter Lösung mit dem spezifischen Gewicht von 1,4175 erhalten werden, sind im allgemeinen plumper im Vergleich zu denen von $MgSO_4 + 7\,aq$ und haben meistenteils regelmäßige Enden, so daß aus ihrer Entwicklung die bisphenoidale Symmetrie nicht deutlich hervorgeht: sie sitzen am Boden des Kristallisators mit einer Prismenfläche $\{110\}$ auf. — Die Fig. 2 gibt ein ideales Bild dieser Kristalle, deren Dimensionen im Durchschnitt $2 \times 2 \times 7$ mm betragen. Die an drei Kristallen vorgenommenen Messungen haben ergeben:

Fig. 2.

$$110 : 1\bar{1}0 = 88^\circ 40',$$
$$101 : \bar{1}01 = 60\ 40 \text{ (berechnet)},$$
$$111 : 001 = 38\ 55$$

und differieren nicht stark von den bekannten, unter sich selbst ziemlich verschiedenen Winkelangaben von

	Brooke[6])	Rammelsberg[7])
$110 : 1\bar{1}0 =$	88° 58′,	89° 22′,
$101 : \bar{1}01 =$	60 00⅔ (berechnet),	60 54 (berechnet),
$011 : 101 =$	38 58,	39 35.

Die aus der gesättigten Lösung mit dem vermittelst der Westphalwage bei 30° C gemessenen spezifischen Gewicht von 1,4175 herausgenommenen und wiederholt mit Löschpapier getrockneten Kristalle erhalten sich gut in feuchter Luft, so daß im Hinblick auf diese Eigenschaft diese Kristalle, deren gut spiegelnde Flächen einheitliche Reflexe geben, sich zu goniometrischen Messungen vorzüglich eignen. Aber in trockener Atmosphäre verlieren sie rasch ihren Glanz, sie trüben sich, und ihre Flächen bedecken sich mit einer matten, weißen Patina, indem sie Wasser ausscheiden. Wahrscheinlich verwandeln sie sich nach kurzem Verweilen in trockener Atmosphäre in $ZnSO_4$.

1) Vid. Selsk. Skr. Kopenhagen 1873, (5), **9**, 703.
2) Philos. Magaz. (3), **27**, 213.
3) Journ. Chem. Soc. London **37**, 102.
4) Lieb. Ann. 1858, **107**, 72.
5) Jahrb. ph. Chemie 1879, (2), **19**, 274.
6) Annals of philos. 1823, **22**, 437.
7) Handb. d. kristall.-physikal. Chemie, Leipzig 1881, **1**, 416.

Auch von diesen Kristallen wollte ich mir Rechenschaft geben bezüglich ihrer Stabilität oder vielmehr Instabilität in trockener Luft. — Zu diesem Zwecke wurden einige sehr glänzende Kristalle im Gesamtgewicht von 3,3721 g, wie oben gesagt, in einen durch konzentrierte Schwefelsäure trocken gehaltenen Raum gebracht. Nach mehreren Stunden Aufenthalt in dieser trockenen Luft wiesen sie auf ein Gramm Substanz folgende Gewichte auf:

1,0000 g	nach	0	Stunden
0,9967 »	»	1	»
0,9862 »	»	5	»
0,9361 »	»	27	»
0,8213 »	„	72	»

Nach Verlauf von wenigen Stunden (10—15 etwa) werden die Kristalle von $ZnSO_4 + 7$aq im trockenen Raum trübe, bedecken sich gleichmäßig mit einer weißen Patina ohne Spuren von unveränderten Stellen auf ihrer Oberfläche. Ich habe mich öfters dieses Mittels bedient, um mit sicherem Erfolg die *Zn*-Hydrate von denjenigen des *Mg* zu unterscheiden. — Wenn erstere in den trockenen Raum gebracht werden, werden sie nach wenigen Minuten trüb, während letztere, wie oben bemerkt wurde, mehrere Stunden klar bleiben.

Diese verschiedene Alterabilität, die von der verschiedenen Dampfspannung bei derselben Temperatur herrührt, wiederholt sich bei den verschiedenen Mischkristallen, die unten in Betracht kommen.

$(Mg, Zn)SO_4 + 7$aq.

Wenn man in destilliertem Wasser die zwei Salze $MgSO_4 + 7$aq und $ZnSO_4 + 7$aq auflöst, erhält man bei der gleichen Temperatur gesättigte Lösungen von verschiedenen Konzentrationsverhältnissen.

Die Versuche gingen von zwei Temperaturen aus, nämlich 25° und 30° C. Läßt man dann die gesättigten Lösungen kristallisieren, so bekommt man von den oben genannten Lösungen Mischkristalle, deren Verhältnisse von denjenigen der entsprechenden Lösungen verschieden sind. — Eine Lösung, aus der ich Mischkristalle erhielt, besaß das spezifische Gewicht 1,3836 (mit der Westphalwage gemessen) bei 30° C. Um die quantitative Analyse dieser Lösung auszuführen, habe ich einfach *Zn* und *Mg* getrennt, indem das *Zn* als *Zn*-Ammonphosphat gefällt wurde; das *Zn*-Salz ist nämlich unlöslich in saurer Lösung, das *Mg*-Salz dagegen ist unlöslich in Lösungen, die NH_4-Salze enthalten[1]). In 100 g der oben genannten gesättigten Lösung sind enthalten:

26,40 g von $MgSO_4 + 7$aq,
14,84 » » $ZnSO_4 + 7$aq.

---

1) L. L. De Koninck, Traité de Chimie analitique minérale 1911, 2, 159, 475, 617,

Diese Lösung wurde in einem bei 30° C durch Schwefelsäure trocken gehaltenem Raume verdunstet, und es wurden Mischkristalle erhalten, welche folgende Zusammensetzung aufwiesen:

58,70 g	von	$MgSO_4 + 7aq$,
41,30 »	»	$ZnSO_4 + 7aq$,
100,00 g	von	$(Mg, Zn)SO_4 + 7aq$,

die, wie oben angegeben, bestimmt wurden.

Da mit der Ausscheidung der Mischkristalle die vorhandenen Verhältnisse sich natürlich leicht verändern, wurde die Auskristallisierung in großen Behältern ausgeführt. Übrigens ist eine große Genauigkeit in dieser Hinsicht für das Ergebnis, zu dem man gelangen will, überflüssig. Die so erhaltenen Mischkristalle haben ein spezifisches Gewicht von 1,7834 (mit dem Pyknometer auf 0,5757 g Substanz gemessen). Wenn man ihr spezifisches Gewicht mit Retgers Methode berechnet, erhält man 1,7831 anstatt 1,7834. Eine solche Übereinstimmung ist jedenfalls zufällig, denn der Fehler im spezifischen Gewicht fällt in die dritte Dezimalstelle. —

Die so erhaltenen Mischkristalle sind ziemlich regelmäßig, länglich, mit unvollkommenen Endungen, etwas zusammengedrückt in der zu $(1\bar{1}0)$ senkrechten Richtung. Die zwei Bisphenoide $\{111\}$ und $\{1\bar{1}1\}$ sind etwas verschieden ausgebildet, so daß die bisphenoidale Symmetrie ziemlich deutlich hervorgeht. Es überrascht die Entwicklung von nur zwei Flächen der beiden Prismen $\{101\}$ und $\{011\}$. (Bild wie Fig. 1.) Die gemessenen und gezeichneten Kristalle hatten die Dimensionen $2 \times 3 \times 6$ mm. — Auch die Mischkristalle $(Mg, Zn)SO_4 + 7aq$ sitzen wie die reinen Kristalle $MgSO_4 + 7aq$ und $ZnSO_4 + 7aq$ am Boden des Kristallisators mit einer der Prismenflächen $\{110\}$ auf. Drei Kristalle haben folgende Winkel ergeben:

$$110 : 1\bar{1}0 = 89^\circ 15\tfrac{1}{2}',$$
$$101 : \bar{1}01 = 59 \quad 57,$$
$$111 : 001 = 38 \quad 55,$$

die in den bei $MgSO_4 + 7aq$ und $ZnSO_4 + 7aq$ gefundenen Grenzen liegen, mit Ausnahme kleiner Abweichungen, die übrigens vorauszusehen waren.

Die hier behandelten Mischkristalle sind indessen nicht so einfach ausgebildet, wie wir jetzt eben referiert haben. — Die Flächen der Vertikalzone oder auch die Endflächen oder alle beide sind nämlich von Vizinalflächen begleitet, was man an den reinen Kristallen nicht beobachtet. Nehmen wir die Positionswinkel der Vertikalzone einer dieser Kristalle heraus, so ergibt sich:

	φ		φ
(100)	0° 0′	(100)	0° 0′
(110) +	44 25	$(1\bar{1}0)$ —	44 33 44 22
(010) +	89 50	$(0\bar{1}0)$ —	90 10
$(\bar{1}10)$ +	135 21	$(\bar{1}\bar{1}0)$ —	135 14 134 42
$(\bar{1}00)$ +	179 48 178 17	$(\bar{1}00)$ —	180 12 181 43

An einem anderen Kristalle haben die Positionswinkel der Vizinalflächen folgendes ergeben:

	φ	ϱ		φ	ϱ
(100)	0° 0′	90° 0′	(100)	0° 0′	90° 0′
(111) +	44 33	39 07	$(1\bar{1}1)$ —	44 18	38 56
(011) +	90 41	29 47	$(\bar{1}\bar{1}1)$ —	136 11 135 21	38 22
$(\bar{1}11)$ +	136 90 137 00	37 46 40 03	$(\bar{1}01)$ —	179 36	29 55 29 35

Die hier beschriebenen Mischkristalle $(Mg, Zn)SO_4 + 7$aq wurden in einen vermittelst konzentrierter Schwefelsäure trocken erhaltenen Raum gebracht, um die Zeit zu bestimmen, während der die Mischkristalle sich erhalten.

Es wurden zwei Versuche unter gleichen Bedingungen vorgenommen. Die ausgewählten Kristalle waren klar, durchsichtig, mit spiegelnden Flächen und haben im ganzen 1 g gewogen. Die Aufbewahrungszeit derselben ist hier in Stunden angegeben:

I.	II.	
1,0000 g	1,0000 g	nach 0 Stunden
0,9989 »	0,9990 »	» 4 »
0,9806 »	0,9891 »	» 16 »
0,9723 »	0,9703 »	» 24 »
......	....	

Die Alteration der Mischkristalle geht rascher vor sich als in den reinen *Mg*-Kristallen und ist langsamer als in den reinen *Zn*-Kristallen. Ferner ist sie nicht vollkommen gleich und nicht gleichmäßig auf der ganzen Kristalloberfläche. — Die weiße Patina, welche die alterierten (*Mg*, *Zn*)-Mischkristalle überzieht, ist analog derjenigen der alterierten Kristalle von $ZnSO_4 + 7$aq, aber nicht so gleichmäßig wie bei diesen. Mit ziemlicher Vergrößerung beobachtet man auf der Oberfläche der alterierten Kristalle eine homogene Verteilung von alterierten Teilchen, vermischt mit un-

angegriffenen Teilchen. — Wenn ich mich auf die vorhergehenden Beobachtungen stütze, muß ich schließen, daß die alterierten und getrübten Teilchen von weißer Patina aus $ZnSO_4 + 7$ aq bestehen und die gesund gebliebenen Teilchen aus $MgSO_4 + 7$ aq. — So kann man sich erklären, warum die Alteration verzögert wird und warum sie nicht immer die gleiche ist in allen Kristallen derselben Größe und nahezu derselben Oberfläche.

Die hier wiedergegebenen Erscheinungen, die Mischkristalle im trocken gehaltenen Raum aufweisen, sind um so einleuchtender, je kürzer ihr Aufenthalt im gegebenen, trocken gehaltenen Raum ist. — Es genügten in der Tat wenige Minuten Aufenthalt in trockenem Raum, um auf der Kristalloberfläche sofort zu erkennen, welcher Substanz die einen oder die anderen Teilchen angehören.

Zusammenfassung.

Die oben beschriebenen Untersuchungen erlauben den Schluß, daß die Mischkristalle $(Mg, Zn)SO_4 + 7$ aq aus ganz dünnen Teilchen bestehen, die regelmäßig abwechselnd ein homogenes fortgesetztes Ganzes bilden.

Die genannten Mischkristalle sind also mechanische homogene Mischungen und nicht Mischungen wie die festen Lösungen nach van 't Hoff. — Die Art der Veränderungen an den genannten Mischkristallen im Vergleich mit den Veränderungen, die man an den reinen Kristallen unter den gleichen Umgebungsbedingungen und bei gleicher Temperatur erhalten hat, ist der Hauptgrund, auf den sich dieser Schluß stützt, der übrigens durch die bei den Mischkristallen, nicht aber bei den reinen Kristallen erhaltenen Vizinalflächen kräftig unterstützt wird.

Dieser Schluß kann Beobachtungen und Betrachtungen allgemeiner Art, die den Unterschied von homogenen Mischungen und festen Lösungen betreffen, nicht entbehren.

Bemerkungen.

Dafür daß die von isomorphen Substanzen in allen Konzentrationsverhältnissen erhaltenen Mischkristalle feste Lösungen seien, führt J. H. van't Hoff[1]) viele Beispiele an, unter denen diejenigen von Hauer und Lehmann besonderes Interesse verdienen. Zu diesen Beispielen gehört das Bleisulfat gemischt mit dem betreffenden Calciumsulfat und Strontiumsulfat, der Eisenalaun gemischt mit Aluminiumalaun, das Kupferformiat gemischt mit dem betreffenden Bariumformiat oder Strontiumformiat und andere mehr.

Die in dieser Hinsicht gemachte Beobachtung ist die, daß die Mischkristalle sich viel langsamer zersetzen als die reinen Kristalle. Wir verdanken van't Hoff die Erklärung dieser Erscheinung. Er bewies, daß die

1) J. H. van 'tHoff, Vorlesungen über theor. und phys. Chemie 1901, **2**, 63.

Komponenten der Mischkristalle eine niedrigere Dampfspannung besitzen als die der im freien Zustande sich befindenden Bestandteile, eine Erscheinung, die für alle Lösungen bewiesen ist, da die Abnahme der Dampfspannung eine Funktion der osmotischen Kraft ist, die ihrerseits wieder eine Linearfunktion der Konzentration ist, worüber Hollmann[1]) Messungen angestellt hat. Ferner wurden noch wichtigere Untersuchungen über das Prinzip der festen Lösungen angestellt von Bijlert[2]), Beckmann[3]) und besonders von G. Bruni[4]).

Wir müssen nun hier, um unsern Schluß zu rechtfertigen, die allgemeine Frage ins Auge fassen, ob sich nämlich die homogenen mechanischen Mischungen wie alle homogenen Komplexe in das Phasengesetz von Gibbs einreihen, ob die Abnahme der Dampfspannung ausschließlich den Lösungen oder vielmehr auch den homogenen mechanischen Mischungen zu verdanken sei, und ob die mit dieser Abnahme verknüpften Erscheinungen sich in den mechanischen Mischungen ohne osmotischen Druck ebensogut vorfinden wie in den mit osmotischem Druck behafteten Lösungen, d. h. es handelt sich darum, zu prüfen, ob die mechanischen Mischungen, als einzige Phasen, die gleiche Bedeutung haben wie die Lösungen (flüssige oder feste), deren Unterschied ausschließlich in der Diffusionserscheinung zu liegen scheint, die in jenen natürlich durchaus fehlt.

Die mechanischen Mischungen müssen unterschieden werden in Konglomerate und in homogene Mischungen, gebildet aus sehr feinen, innig zusammengemengten Bestandteilen; die Konglomerate können natürlich keine homogene Phase darstellen. — Dagegen gilt das Gibbssche Phasengesetz für die homogenen mechanischen Mischungen, sobald dieselben nicht auseinandergehen können ohne Arbeitsaufwand oder nicht gebildet werden können ohne Arbeitsgewinn, so daß ihre Transformation umkehrbar sein muß. Ich glaube dafür den Beweis geliefert[5]) zu haben.

Es sei D die Anziehungskraft zweier heterogener Partikelchen pro Oberflächeneinheit und ε die Entfernung, in die sie gebracht werden müssen, damit die Anziehungskraft D aufhöre, so wird der nötige Arbeitsaufwand,

---

1) R. Hollmann, Über die Dampfspannung von Mischkristallen einiger isomorpher Salzhydrate. Zeitschr. f. physik. Chemie 1901, **37**, 193.

2) van Bijlert, Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 343.

3) Beckmann und Stock, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 120; **22**, 609.

4) G. Bruni, Über feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1908. — Ders., Ricerche teoriche e sperimentali sulle soluzioni solide. R. Acc. Lynceorum. Memorie 1912, (5), **9**, 39.

5) C. Viola, Sulla legge delle fasi di Gibbs. R. Accademia dei Lincei. Rendiconti 1916, 2. sem., pag. 245.

um eine homogene mechanische Mischung zu lösen, natürlich folgender Größe sein:

$$I = \tfrac{1}{2}\int_0^S D\varepsilon\, ds,$$

wenn S die ganze Kontaktoberfläche bedeutet.

Falls die Dampfspannung eines der Bestandteile gleich oder größer wäre als die Dampfspannung desselben in freiem Zustand, so wäre es möglich, Arbeit aus nichts zu gewinnen, wie sich ergibt, wenn man einfach einen geschlossenen Zyklus verfolgt, und zwar ist die Arbeit:

$$2I = \int_0^S D\varepsilon\, ds.$$

Da dies natürlich unannehmbar ist, ist es nötig, daß die Dampfspannung des Bestandteiles im gebundenen Zustand (in der Mischung) niedriger sei als die Dampfspannung desselben Bestandteiles in freiem Zustande.

Die gleiche Begründung darf gelten, um zu beweisen, daß der Schmelzpunkt eines gebundenen Bestandteiles niedriger sein muß als derjenige des freien Bestandteiles, natürlich bei demselben Druck. Das gleiche gilt für die Lösbarkeit eines festen, in einem flüssigen Lösungsmittel befindlichen Bestandteiles, sei es durch die Wirkung einer festen Lösung, sei es durch die Wirkung einer homogenen mechanischen Mischung.

E. Sommerfeld[1]) und W. Nernst[2]) zeigen, daß, soll eine Lösung allgemeiner Art entstehen (flüssig oder fest), sich Veränderungen bilden müssen

1. in der ganzen Energie des Systems,
2. in der freien Energie.

Sommerfeld[3]) bemerkt ferner, daß diese zwei Änderungen genügend, ja sogar die einzigen charakteristischen sind, um eine feste Lösung von einer mechanischen Mischung als Phase der Bestandteile selbst zu trennen. — Ehe wir Sommerfeld antworten, müssen wir hervorheben, daß er bei der mechanischen Mischung ausschließlich ein Konglomerat im Auge hatte.

Beim Beweis, wie die Änderung in der Totalenergie ein Merkmal der festen Lösung sein könne, gegenüber einer mechanischen Mischung, geht Sommerfeld von einem Postulat aus, das erst bewiesen werden muß.

---

1) E. Sommerfeld, Thermochemische und thermodynamische Methoden, angewandt auf den Vorgang der Bildung von Mischkristallen. Neues Jahrb. für Min., Geol. usw. 1900, **13**, 434—468.

2) W. Nernst, Theoretische Chemie 1921, 119.

3) E. Sommerfeld, op. cit.

Q sei die Wärmemenge, die einer homogenen mechanischen Mischung direkt oder mittelbar mitgeteilt wird, um ein Konglomerat von zwei Bestandteilen zu erhalten.

Die Wärmemenge Q erfüllt zwei Aufgaben; sie erhöht die Temperatur um t^0 C und spaltet den engen Kontakt der beiden heterogenen Bestandteile, aus denen das Konglomerat zusammengesetzt ist. In der Voraussetzung, daß diese Variation ohne äußere Arbeit vor sich gehe, wird die Wärmemenge Q gleich sein der Zunahme der Totalenergie U, die aus der kinetischen Energie W und der Potentialenergie P besteht, so daß

$$Q = U = W + P$$

ist (selbstverständlich in der gleichen Einheit ausgedrückt). Es sei c_0 die spezifische Wärme des Konglomerats, die additiv aus den spezifischen Wärmen c' und c'' der Bestandteile zusammengesetzt ist. Es sei ferner c die spezifische Wärme der homogenen mechanischen Mischung, die wir vorläufig als verschieden von c_0 annehmen wollen, so bekommt man also

$$W = (c - c_0)\,t$$

für die Masseneinheit.

Die Arbeit der Adhäsionskraft, welche nötig ist, um die Trennung der homogenen mechanischen Mischung zu bewirken, wurde schon angegeben nämlich

$$I = \tfrac{1}{2}\int_0^S D\varepsilon\, ds,$$

so daß man bekommt

$$P = \frac{A}{2}\int_0^S D\varepsilon\, ds,$$

wo A das thermische Äquivalent der Arbeit bedeutet. Wir können daher schreiben:

$$Q = (c - c_0)\,t + \frac{A}{2}\int_0^S D\varepsilon\, ds.$$

Sollte die so erhaltene Wirkung ohne Abgabe oder Gewinn von Wärme vor sich gehen, so würde man die Gleichung bekommen

$$2\,(c_0 - c)\,t = A\int_0^S D\varepsilon\, ds.$$

Sommerfeld[1]) ist der Meinung, daß der rechte Teil der Gleichung gleich Null sein muß; er muß dann natürlich bekommen:

$$c = c_0.$$

1) E. Sommerfeld, op. cit.

Er bekommt also die in der Voraussetzung enthaltene Folgerung, die Wärmekapazität einer homogenen mechanischen Mischung ist additiv zusammengesetzt, oder die von ihm untersuchten Mischkristalle müssen feste Lösungen sein, da ihre spezifische Wärme additiver Natur ist. — Ich glaube dagegen, daß die Sommerfeldschen Schlüsse näher untersucht werden müssen.

Das Integral

$$A\int_0^s D\varepsilon\, ds,$$

d. h. die Differenz $2(c_0 - c)\,t$ für eine homogene mechanische Mischung ist in der Tat nicht Null: das können wir auf andere Art beweisen.

Versetzen wir uns bei der Bestimmung der Wärmekapazität c_0 der homogenen mechanischen Mischung auf den Standpunkt von Sommerfeld, indem wir annehmen, die Wärmekapazität c des Konglomerats sei eine additive Größe der Wärmekapazitäten c' und c'' ihrer Komponenten.

Die homogene mechanische Mischung wird um t^0 erwärmt, und das Kalorimeter zeigt einen Wärmeaufwand von q_0 Kalorien, so daß man theoretisch folgende Bedingung schreiben sollte:

$$q_0 = c_0 t$$

pro Masseneinheit.

Um nun die Temperatur der Einheit der Konglomeratmenge um die gleiche Größe t zu erhöhen, braucht es einen Wärmeaufwand von

$$q = c_0 t.$$

Nun ist aber q nicht q_0; in der Tat, wenn man die homogene mechanische Mischung um t^0 erwärmt, vermehrt oder vermindert man die Kontaktoberfläche zwischen den heterogenen Bestandteilen, je nachdem Ausdehnung oder Zusammenziehung stattfindet; das entspricht einem Gewinn oder Verlust von Arbeit, da Änderung in der Oberflächenspannung eintritt.

Bezeichnen wir mit α die Kapillarkonstante zwischen den beiden Bestandteilen; sei ferner $d\sigma$ die Zunahme der Oberfläche. Die elementare Arbeit der Oberflächenspannung wird $\alpha\, d\sigma$, und die ganze Arbeit

$$\int_s^\sigma \alpha\, d\sigma.$$

Diese ist positiv oder negativ aufzufassen, je nachdem Ausdehnung oder Zusammenziehung erfolgt. Die im Kalorimeter gemessene Wärmemenge q_0 teilt sich also in zwei Teile; der eine vermehrt die Temperatur um t^0, der andere bewirkt die Änderung der Oberflächenspannung. Deshalb können wir folgende Gleichung aufstellen:

$$q_0 - q = \pm\int_0^\sigma \alpha\, d\sigma = (c_0 - c)\,t,$$

Das gleiche Resultat erhält man, wenn man die Wärmekapazität einer Lösung bestimmt. Dies ist der Grund, weshalb ich die Schlüsse von Sommerfeld, betreffend Mischkristalle, nicht als zutreffend gelten lassen möchte.

Das andere, von Sommerfeld angewandte Merkmal, um eine feste Lösung von einer mechanischen Mischung zu unterscheiden, ist die Änderung der freien Energie. Aber dieses Merkmal stützt sich auf das Nachlassen der Dampfspannung eines freien oder gebundenen Bestandteiles.

Um die beiden Bestandteile eines Mischkristalles (der eine = 1 Mol., der andere = x Mol.) in der Weise verdampfen zu lassen, daß der eine im gleichen Verhältnis zum andern steht, verlangt bei der absoluten Temperatur T eine Wärmemenge Q, welche annähernd folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$Q = + R_1 T^2 \frac{d}{dT} l \left(\frac{p}{p_0}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right)^x,$$

worin p und P die Spannungen der beiden im freien Zustande befindlichen Bestandteile bezeichnen und p_0, P_0 die entsprechenden Spannungen jener Bestandteile bedeuten, die sich bei der Temperatur T im gebundenen Zustand befinden.

Fassen wir zusammen, so stehen die auf die Totalenergie und die freie Energie bezüglichen Merkmale mit unseren Schlüssen betreffs der Mischkristalle $(Mg, Zn)SO_4 + 7$aq nicht im Widerspruch.

XXX. Eine neue Minerallagerstätte im Serpentin von Antronapiana in der Val d'Ossola.

Von

Ettore Artini in Mailand.

(Mit 5 Textfiguren.)

Auf allen geologischen Karten des Ossolanischen[1]) ist im Antronatal NO von Antronapiana eine zwischen Hornblendeschiefern eingelagerte Serpentinmasse deutlich eingezeichnet. Bis jetzt hat jedoch keiner, soviel ich weiß, bekannt gemacht, daß sich in diesem Serpentingestein Linsen von Granatfels mit auskristallisierten Mineralien finden — Linsen, die jenen ähnlich sind, welche in der nämlichen Region der penninischen Alpen, in geologisch und petrographisch ganz übereinstimmenden Verhältnissen, von der Rympfischwäng und den anderen am Findelngletscher zusammentreffenden Felswänden seit langer Zeit berühmt geworden sind[2]), und nicht weniger jenen gleichen, welche in immer größerer Zahl an verschiedenen Stellen nicht bloß der Westalpen, sondern auch der Zone von Voltri in Ligurien entdeckt werden, — einer Zone, deren Gesteine einen ausgeprägt alpinen Charakter haben, wiewohl es sich geographisch um eine apenninische Gegend handelt. Das Verdienst, meine Aufmerksamkeit hierauf gerichtet zu haben, kommt Herrn G. Calvello zu, einem leidenschaftlichen Mineraliensammler, der die Freundlichkeit hatte, mir einige Stufen von kristallisiertem Epidot, die er wenig oberhalb Antronapiana vereinzelt gefunden hatte, zu überbringen, zugleich mit bestimmten Angaben, die mich veranlaßten, eine eigene Exkursion mit ihm zu machen, um die Lagerstätte im Anstehenden aufzufinden.

Der Erfolg unseres Suchens war groß genug, um die Mühe zu lohnen, darüber einen vorläufigen Bericht zu geben, in der Hoffnung, etwelche

1) Gerlach, H., Beiträge zur geologischen Karte der Schweiz. XXVII. Liefer. Blatt XXXIII. Bern 1883.

Traverso, S., Geologia dell' Ossola. Con Carta geologica. Genova 1895.

R. Ufficio Geologico, Carta Geologica delle Alpi Occidentali 1 : 400000. Roma 1908.

2) Gerlach, H., l. c. Die Penninischen Alpen, S. 89.

Sprengarbeiten würden später einen größeren Reichtum an kristallisierten Mineralien zutage fördern, so daß sie einer vollständigen und detaillierten Untersuchung wirklich wert sind.

Wenn man, Antronapiana verlassend, nach Norden geht gegen den Fuß der Serpentinwand, welche den Zusammenfluß des Loranco und Troncone beherrscht, bemerkt man am rechten Ufer des erstern häufig Blöcke, in denen sich reichlich Granat, Epidot und Pyroxen mit Chlorit und Calcit finden. Als wir einige dieser heruntergestürzten Blöcke anschlugen — ihre für den engen Raum große Zahl deutet mit Bestimmtheit auf einen ganz nahen Herkunftsort — fanden wir etliche Geoden mit deutlichen Kristallen, die z. T. frei, z. T. eingeschlossen waren in Calcit, der in auffallender Menge die Hohlräume dieser Blöcke teilweise bis gänzlich erfüllt. Nachdem wir den steilen, zerklüfteten Hang so weit hinaufgestiegen waren, daß wir den Fuß der Serpentinwand, welche darüber emporragt, genau besehen konnten, fanden wir mühelos einige im Serpentin anstehende Linsen von Granat- und Epidotfels, die, mehrere Meter mächtig, nach Aussehen und mineralogischer Zusammensetzung mit jenen, welche hinabgerollt waren, so vollständig übereinstimmten, daß uns jeder Zweifel über die Herkunft dieser letzteren behoben war. An der untern Stirnseite der emporragenden Felsspitzen bemerkten wir hie und da feine Effloreszenzen oder Krusten weißer Konkretionen, deren Untersuchung — die an dem von uns gesammelten Material von anderer Seite[1]) vorgenommen wurde — bewies, daß es sich um Epsomit handle.

An den Blöcken und den anstehenden Linsen wird die Masse des Granat- und Epidotfelsens vom dichten Serpentin durch eine Art Schale getrennt, die äußerst stark geschiefert und reich an Chlorit ist. In den offen gefundenen oder durch Salzsäure von Calcit befreiten Geoden und Lithoklasen konnte ich folgende, nach abnehmender Häufigkeit geordnete Mineralien feststellen: Epidot, Pyroxen, Granat, Chlorit, Magnetit, Titanit, Pyrit, Zirkon.

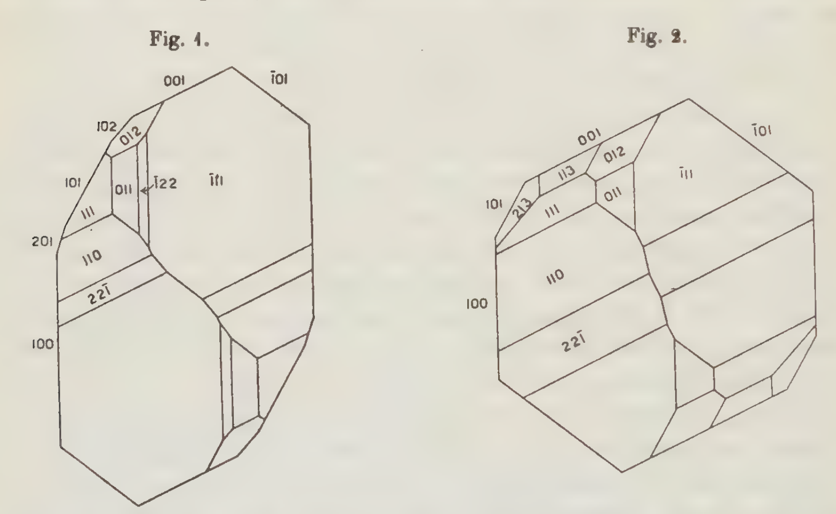
Der **Epidot** ist am häufigsten kristallisiert; aber der Häufigkeit der Kristalle entspricht nicht genau die Vollkommenheit ihrer Ausbildung. Die Länge der Individuen kann 1 cm erreichen, gewöhnlich aber ist sie auf einige Millimeter oder noch weniger beschränkt. Die Kristalle sind, wie das bei diesem Mineral regelmäßig der Fall ist, mit dem einen Ende der b-Achse auf der Unterlage aufgewachsen, ohne aber nach der Richtung dieser Achse besonders gestreckt zu sein. Die Farbe ist gelblichgrün, etwas wechselnd, zumeist aber recht hell. Die beobachteten Formen sind:

$$\{100\}, \{001\}, \{011\}, \{012\}, \{101\}, \{201\}, \{102\}, \{\bar{1}01\}, \{110\}, \{111\}, \{113\}, \{213\}, \{\bar{1}11\}, \{\bar{2}21\}, \{\bar{1}22\}.$$

1) De Angelis, M., Epsomite di Antronapiana. Riv. Natura, Milano 1922, S. 131.

Alle diese Formen zählen zu den allergewöhnlichsten und den für Epidot dieses Lagerstättentypus charakteristischen.

Der gewöhnlichste Habitus ist in Fig. 1 dargestellt. Seltener sind Kristalle mit stärker entwickelter Basis wie etwa in Fig. 2. Zwillinge nach {100} sind wenig verbreitet. Die konstantesten und typischsten Formen, welche durch ihre relative Entwicklung den charakteristischen Habitus bestimmen, sind: {100}, {001}, {101}, {$\bar{1}$01}, {110}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{2}$21}. {111}, {011}, {012} sind zwar recht verbreitet, aber im allgemeinen wenig entwickelt. Ebenfalls häufig ist {$\bar{1}$22}, jedoch ständig schmal. {113} und {213} wurden an einem einzigen Kristall gefunden. Die zur *b*-Achse parallelen Flächen sind, wie immer beim Epidot, stark gestreift und durch Vizinalen — manchmal



nur in grober Annäherung bestimmbar — ersetzt. Die Basis ist verhältnismäßig besser. Auch {$\bar{2}$21} ist parallel zur Kombinationskante mit {110} stark gestreift; {$\bar{1}$11} dagegen ist parallel zur Schnittlinie mit {011} gestreift. Die Kristalle erweisen sich bei der goniometrischen Messung noch lange nicht so vollkommen, als sie bei oberflächlicher Prüfung zu sein scheinen.

Die Ergebnisse der besseren Messungen sind in der Tabelle I aufgeführt und jenen Werten gegenübergestellt, die sich aus den Konstanten ergeben, welche La Valle an Kristallen aus der Val d'Ala[1]) bestimmt hat:

$$a : b : c = 1{,}5824 : 1 : 1{,}8076; \quad \beta = 115^\circ 27'.$$

Ein diopsidartiger **Pyroxen** kommt in spätigen oder strahligen Aggregaten von grauer bis hellgrüner Farbe reichlich vor. In diesen Massen, welche immer mit Epidot untermischt sind, finden sich viele kleine,

1) La Valle, G., Sull' epidoto di Val d'Ala. Mem. R. Accad. dei Lincei, Roma 1890.

Tabelle I.

	Beobachtete Winkel			Berechnet:
	N	Grenzwerte	Mittel	
$110 : 100$	7	54° 59′—55° 9′	55° 4′	55° 1′
$110 : \bar{1}10$	4	69 38 — 69 57	69 48	69 59
$100 : 001$	4	64 17 — 64 26	64 21	64 33
$201 : 001$	1	—	46 59	46 9
$101 : 100$	2	—	29 15	29 52
$101 : 001$	5	34 23 — 34 46	34 32	34 41
$102 : 001$	1	—	22 18	22 30
$102 : 101$	1	—	12 5	12 11
$\bar{1}01 : 001$	3	63 39 — 63 43	63 41	63 44
$011 : 001$	6	58 9 — 58 32	58 26	58 30
$011 : 01\bar{1}$	4	62 40 — 63 16	62 59	62 59½
$012 : 001$	2	38 45 — 39 15	39 —	39 13
$012 : 011$	1	—	19 30	19 17
$110 : 001$	7	75 10 — 76 6	75 39	75 44
$011 : 100$	6	76 33 — 77 46	77 2	77 1
$011 : 110$	2	34 13 — 34 19	34 16	34 10
$101 : 012$	1	—	49 59	50 25
$10\bar{1} : 110$	1	—	69 20	69 12
$\bar{1}01 : 011$	1	—	76 46	76 38
$111 : 001$	3	52 10 — 52 16	52 13	52 19½
$111 : 100$	3	49 30 — 50 4	49 47	49 52
$111 : 110$	3	23 11 — 23 22	23 18	23 25
$111 : 101$	1	—	41 57	42 —
$111 : 011$	4	26 57 — 27 21	27 9	27 9
$113 : 001$	1	—	28 46	28 57
$213 : 100$	1	—	41 26	41 30
$213 : 113$	1	—	10 53	10 56
$\bar{1}11 : 001$	8	75 3 — 75 37	75 18	75 14
$\bar{1}11 : \bar{1}00$	6	68 49 — 69 42	69 18	69 6
$\bar{1}11 : 110$	2	62 20 — 62 28	62 24	62 17
$\bar{1}11 : 011$	8	33 33 — 33 49	33 42	33 53
$\bar{1}11 : 012$	1	—	44 40	44 25
$\bar{1}11 : \bar{1}01$	5	54 48 — 55 22	54 59	54 50
$\bar{1}11 : 11\bar{1}$	3	70 20 — 70 59	70 36	70 21
$\bar{2}21 : \bar{1}00$	1	—	61 6	61 17½
$\bar{2}21 : \bar{1}10$	7	14 12 — 14 47	14 27	14 32
$\bar{2}21 : \bar{1}11$	7	14 22 — 14 57	14 35	14 30
$\bar{2}21 : 22\bar{1}$	3	64 37 — 64 52	64 43	64 35
$\bar{1}22 : 001$	1	—	66 27	66 13
$\bar{1}22 : 011$	1	—	17 24	17 19
$\bar{1}22 : \bar{1}11$	2	16 2 — 16 18	16 10	16 34

winklige, von Calcit zumeist gänzlich erfüllte Hohlräume. Entfernt man diesen mit Salzsäure, so bemerkt man zahlreiche prismatische Kriställchen mit {100}, {010}, {110}. Sie sind vielfach recht unvollkommen gebildet, nach {100} vorherrschend tafelig, oft auch nach dieser Ebene verzwillingt und am Ende nur von zwei Flächen der Form {221} begrenzt. Viel seltener habe ich kurze, prismatische Kriställchen beobachten können, die am freien Ende von zahlreichen und glänzenden Flächen begrenzt waren. Vier von diesen Kriställchen, welche mir als die geeignetsten erschienen, habe ich der Messung am Goniometer unterzogen. Die beobachteten Formen sind:

$$\{100\},\ \{010\},\ \{001\},\ \{110\},\ \{310\},\ \{130\},\ \{021\},\ \{\bar{1}01\},\ \{111\},\ \{221\},$$
$$\{311\},\ \{\bar{1}11\},\ \{\bar{2}21\},\ \{\bar{3}11\},\ \{\bar{1}33\},\ \{\bar{3}13\}.$$

In der Vertikalzone zeigen {100} und {010} für gewöhnlich eine wenig unterschiedliche Größe; Fig. 3 und 4. Zuweilen ist aber der Habitus etwas tafelig nach {100}; Fig. 5. Von den vertikalen Prismen herrscht {110} vor,

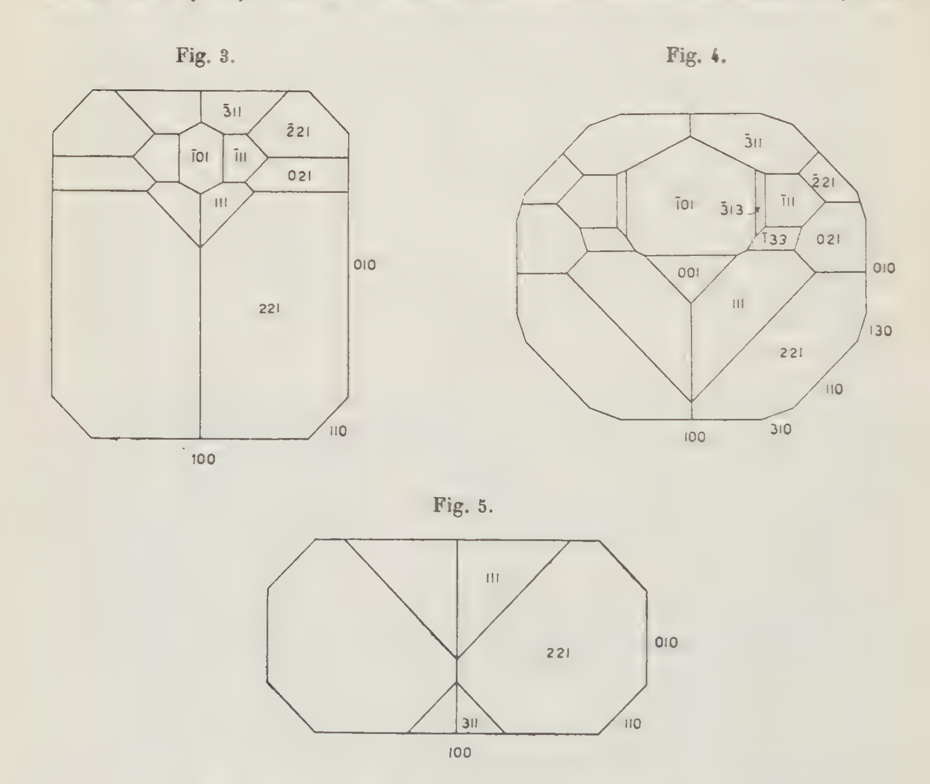


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

ist aber in der Größe den ebenerwähnten Pinakoiden untergeordnet. {310} und {130} haben immer schmale, zuweilen nur angedeutete Flächen, oder fehlen vollständig. Auch diese Basis fehlt oft gänzlich oder ist nur

wenig entwickelt. Etwas größer ist $\{\bar{1}01\}$, stets durch eine matte Oberfläche gekennzeichnet, welche sie von der stark glänzenden Basis sofort unterscheiden läßt. Typisch ist die starke Entwicklung der Form $\{221\}$, im Vergleich zu der alle übrigen schiefen Prismen untergeordnet sind. Bemerkenswert für die morphologische Charakteristik dieses Diopsids ist auch die Entwicklung von $\{\bar{3}11\}$. An den bessern Kristallen fehlt diese Form niemals; ihre Flächen sind aber häufig von zahlreichen Grübchen bedeckt, welche die goniometrische Messung unmöglich machen. Typisch sind wiederum Häufigkeit und Glanz von $\{\bar{1}33\}$, einer äußerst seltenen Form, welche Zambonini[1]) an einem Diopsidkristall der Testa Ciarva in der Val d'Ala beobachtet hat. An einem einzigen Kristall wurde $\{\bar{3}13\}$ mit ganz schmalen und $\{311\}$ mit breiten, aber matten Flächen festgestellt. Das Symbol dieser zweiten Form konnte durch eine gute Messung in der Zone $[221:1\bar{1}0]$ bestimmt werden. In Tabelle II sind die gemessenen Winkel aufgeführt und jenen gegenübergestellt, welche sich aus den von La Valle[2]) an Diopsidkristallen der Testa Ciarva ermittelten Konstanten

$$a:b:c = 1{,}0913:1:0{,}5895;\quad \beta = 105^\circ 51'$$

errechnen lassen.

Die Farbe dieser durchsichtigen Kristalle wechselt vom blassen Hellgrün zum satten Meergrün. An fünf ganz kleinen Individuen, deren Kanten scharf und deren $\{010\}$-Flächen so breit waren, daß sie darauf gelegt werden konnten, habe ich den Winkel zwischen der Vertikalachse und der positiven Auslöschungsrichtung gemessen und dabei folgende Werte erhalten:

1. Kristall,	fast farblos	$\mathfrak{c}:c = 39^\circ$
2. Kristall,	blaßgrün	39°
3. Kristall,	blaßgrün	$39^\circ 10'$
4. Kristall,	blaßgrün	$39^\circ 40'$
5. Kristall,	dunkelgrün	41°

Die Neigung der positiven Auslöschung gegenüber der Vertikalachse wird also wie regelmäßig bei diesem Diopsid größer mit dem Gehalt an FeO, dem sicher die dunklere Färbung des letzten Kristalls zuzuschreiben ist. Bianchi[3]) hat am dunkelgrünen, schwach tonerdehaltigen Diopsid vom Monte Cervandone (Cherbadun) $\mathfrak{c}:c = 41^\circ 45'$ gefunden.

---

1) Zambonini, F., Die morphotropischen Beziehungen zwischen Enstatit, Diopsid, Hedenbergit, Aegirin und Spodumen. Zeitschr. f. Krist. 1909, **46**, S. 30.

2) La Valle, G., Sul diopside di Val d'Ala. Mem. R. Accad. dei Lincei, Roma 1886.

3) Bianchi, A., Augite diopsidica del Monte Cervandone. Atti Soc. Ital. di Sc. Nat. 1920, **59**, S. 105.

Tabelle II.

	Beobachtete Winkel			Berechnet:
	N	Grenzwerte	Mittel	
110 : 100	5	46° 11′—46° 33′	46° 23′	46° 23′
110 : 010	2	43 24 —43 36	43 30	43 37
310 : 100	1	—	19 17	19 17
310 : 110	2	27 — —27 44	27 22	27 6
130 : 110	2	25 52 —25 56	25 54	26 —
100 : 001	1	—	74 20	74 9
$\bar{1}01$: $\bar{1}00$	2	74 17 —74 19	74 18	74 29
$\bar{1}01$: 001	2	31 13 —31 23	31 18	31 2
$\bar{1}01$: $\bar{1}10$	1	—	79 27	79 22
021 : 001	2	48 25 —48 30	48 27	48 36
021 : 010	2	41 24 —41 48	41 36	41 24
110 : 001	1	—	79 23	79 8
021 : $\bar{1}01$	1	—	55 32	55 37
021 : $\bar{1}10$	1	—	65 40	65 15½
021 : 110	1	—	48 4	48 7
111 : 001	3	33 44 —33 52	33 48	33 50
111 : 010	2	65 34 —66 6	65 54	65 46
111 : 100	2	53 49 —54 18	54 3	53 56
111 : 1$\bar{1}$1	2	48 25 —48 38	48 31	48 28
111 : 021	1	—	30 56	30 59
221 : 100	2	47 55 —48 17	48 6	47 42
221 : 010	1	—	55 53	55 40
221 : 110	1	—	29 39	29 14
221 : 021	3	31 36 —32 7	31 47	31 54
221 : 111	4	45 31 —46 19	45 51	46 4
221 : 2$\bar{2}$1	2	68 1 —68 27	68 14	68 40
311 : 221	1	—	20 48	20 50
$\bar{1}11$: $\bar{1}00$	4	76 27 —76 45	76 32	76 33
$\bar{1}11$: 010	3	60 21 —60 36	60 29	60 24
$\bar{1}11$: 001	2	41 54 —41 56	41 55	42 4
$\bar{1}11$: $\bar{1}10$	2	58 46 —58 54	58 50	58 48
$\bar{1}11$: 110	1	—	78 45	78 38
$\bar{1}11$: $\bar{1}01$	4	29 31 —29 35	29 33	29 36
$\bar{1}11$: 021	2	30 21 —30 24	30 22	30 31
$\bar{1}11$: 111	3	49 14 —49 20	49 18	49 31
$\bar{1}\bar{1}1$: 111	1	—	75 44	75 54
$\bar{2}21$: $\bar{1}00$	2	61 29 —61 39	61 34	61 30
$\bar{2}21$: 010	1	—	48 12	47 55
$\bar{2}21$: $\bar{1}10$	1	—	35 33	35 29
$\bar{2}21$: 021	2	38 44 —38 54	38 49	38 54
$\bar{2}21$: $\bar{1}11$	1	—	23 21	23 19
$\bar{3}11$: $\bar{1}00$	2	39 14 —39 53	39 33	39 39
$\bar{3}11$: 010	2	71 — —71 24	71 12	71 6

Tabelle II (Fortsetzung).

	Beobachtete Winkel			Berechnet:
	N	Grenzwerte	Mittel	
$\bar{3}11 : \bar{1}10$	1	—	40° 9′	40° 2′
$\bar{3}11 : \bar{1}\bar{1}0$	1	—	72 30	72 45
$\bar{3}11 : \bar{1}11$	2	36° 52′—37° 13′	37 2	36 54
$\bar{3}11 : \bar{2}21$	1	—	26 29	26 14
$\bar{1}33 : \bar{1}00$	1	—	94 38	94 46
$\bar{1}33 : 010$	1	—	59 58	59 36
$\bar{1}33 : 001$	2	31 41 —31 51	31 46	31 57
$\bar{1}33 : \bar{1}11$	2	18 7—18 32	18 19	18 13
$\bar{1}33 : 111$	2	30 48 —31 7	30 57	31 18
$\bar{3}13 : \bar{1}01$	1	—	10 45	10 43

Granaten vom Hessonittypus, deren Farbe vom Honiggelb und Rötlichgelb bis zum dunklen Hyazinthrot wechselt, finden sich in reichlichen Kristalldrusen und sind ziemlich glänzend, wenn sie mit Salzsäure von der anhaftenden Calcitmasse befreit worden sind. Die klaren Kriställchen sind eher klein (solche, welche 2 mm übersteigen, sind selten) und zeigen im allgemeinen einfach rhombendodekaedrische Gestalt. An der Oberfläche der reichsten Drusen bemerkt man zwischen den Granatkristallen vereinzelte Individuen von weißlichgrünem Diopsid, die nicht besonders gut entwickelt sind und gekrümmte Flächen haben. Häufig sind dichte, manchmal braunrot gefärbte Massen.

An einem einzigen Stück konnte ich als Wandbekleidung einer kleinen Lithoklase Granatkriställchen bemerken, deren olivgrüne Farbe zum Braungelb hinüberspielt, ähnlich etwa wie beim dunklen Topazolith.

Chlorit, der in schiefrigen, oft mit Epidot und Diopsid vermengten Massen die Schale der Granatlinsen usw. bildet, trifft man auch häufig in Kristallen, deren sechsseitige Blättchen die bekannten Säulen bilden oder in mannigfaltigster Weise gruppiert sind. Sie sind dunkelgrün gefärbt und zeigen, wenn sie durchsichtig genug sind, starken Pleochroismus, der vom Braungelb zum dunklen Grünblau geht. Durchsichtige Basisblättchen erweisen sich immer als zweiachsig mit einem ganz kleinen, aber wechselnden Winkel der optischen Achsen. Die Doppelbrechung ist mäßig stark, der Charakter der spitzen, zur Basis wenig geneigten Mittellinie positiv. Nach diesen Merkmalen handelt es sich um Klinochlor.

Magnetit, in ziemlich großen und scharfen Oktaedern, ist sehr verbreitet und hauptsächlich mit Epidot und Chlorit vergesellschaftet.

Charakteristisch wegen seiner Häufigkeit ist der **Titanit.** Die Kristalle können im größten Durchmesser 2 cm und mehr erreichen. Sie sind immer unvollkommen entwickelt — linsig oder tafelig, häufig zu Gruppen vereint —

und zeigen eine gelbliche oder hellgrüngelbliche, gelegentlich auch fast weiße Farbe. Manchmal sind sie tafelig nach {100} und nach dieser nämlichen Fläche verzwillingt. An den kleinsten und bestgebildeten Kristallen erkennt man recht gut die Formen {111}, {100}, {001}, deren Kombination bei gleichstarker Entwicklung eine scheinbar quadratische, sehr stumpfe Bipyramide bildet.

Pyrit findet sich in den Geoden nur akzessorisch und selten in Form kleiner Kriställchen mit {100}, {111} und ist hin und wieder oberflächlich leicht oxydiert.

Bemerkenswert ist das Vorkommen von **Zirkon.** Dieses Mineral wurde von mir in einem einzigen Stück beobachtet. An der Oberfläche einer Lithoklase, die zum großen Teil von winzigen Chlorit- und Granatkriställchen bedeckt war, zogen drei Kriställchen meine Aufmerksamkeit auf sich. Diese waren farblos, durchsichtig und besaßen lebhaften Diamantglanz. Der größte hatte 3 mm Länge und $1\frac{1}{2}$ mm Dicke. Der kleinste, welcher auch der glänzendste ist und zwecks Messung losgelöst wurde, erreicht in seiner größten Ausdehnung nicht einmal 1 mm.

Die beobachteten Formen sind: {100}, {110}, {111}. Von den beiden quadratischen Prismen herrscht {100} vor, aber die Flächen sind etwas rauh, besonders an den Kanten. Die Ergebnisse meiner Messungen, die ganz befriedigen und auf jeden Fall so beschaffen sind, daß eine Verwechslung mit Xenotim ausgeschlossen ist, sind hier aufgeführt. Die danebenstehenden Werte sind auf Grund des Achsenverhältnisses von Kupffer errechnet: $a:c = 1:0{,}6404$.

		Beobachtet:		Berechnet:
	N	Grenzwerte	Mittel	
$111:110$	3	47°51′—47°55′	47°53′	47°50′
$111:\bar{1}\bar{1}1$	2	84 9 —84 23	84 16	84 20
$111:100$	6	61 27 —62 18	61 46	61 40
$111:1\bar{1}1$	4	56 33 —56 38	56 36	56 $40\frac{1}{2}$

Ein Splitter, der am größten Kristall querüber losgebrochen wurde, erlaubte mir festzustellen, daß das Mineral eine beträchtliche Härte hat (es ritzt Quarz), optisch einachsig, positiv ist mit sehr starker Lichtbrechung und starker Doppelbrechung. Das Vorkommen von Zirkon in dieser Lagerstätte erinnert an die bekannten farblosen Zirkone vom Wildkreuzjoch im Pfitschtal und kann als Bestätigung gelten jener weder widersprochenen noch wiederholten Bestimmung eines vereinzelten Kristalls, der von Kenngott[1]) auf einer Stufe von Rympfischwäng beobachtet wurde.

1) Kenngott, A., Die Minerale der Schweiz, Leipzig 1866, S. 195.

XXXI. Raumteilung in enantiomorphe Polyeder.

Eine erschöpfende Raumteilung in ähnliche, ebenflächig begrenzte Zellen zweier in gleicher Zahl auftretender enantiomorpher Formen. Die gebildeten Zellen haben 13 Flächen und das gebildete unendlich ausgedehnte System besitzt kubisch hemiedrische Symmetrie.

Von

W. Barlow in Stanmore (England).

(Mit 10 Textfiguren.)

1894 machte der Autor auf eine lückenlose Raumteilung in gleichartige Zellen desselben Musters, aber wechselnder Orientierung aufmerksam[1]), und 1914 wies er auf die Möglichkeit einer den Raum erfüllenden Polyedereinteilung hin, wobei jede polyedrische Zelle von 13 Flächen begrenzt ist[2]).

Eine Methode, diese Raumteilung zu erhalten, soll in folgendem beschrieben werden.

Konstruktion.

1. Konstruiere drei Scharen paralleler, äquidistanter Ebenen in drei wechselweise aufeinander senkrecht stehenden Richtungen, so daß der Raum in gleiche Würfel geteilt wird.

2. Ziehe durch die räumlich gegenüberliegenden Ecken der Würfel ein System von Linien derart, daß jeder Würfel nur von einer Diagonalen durchschnitten wird und daß keine der Diagonalen mit einer anderen zum Schnitt kommt. Auf diese Weise wird nur ein Viertel der möglichen Würfeldiagonalen erhalten und es gibt nur eine Anordnungsmöglichkeit[3]).

3. Wähle die Hälfte der Würfel derart symmetrisch aus, daß die so ausgewählten Würfel sich nur an den Kanten berühren; die komple-

1) Zeitschr. f. Kristallogr. **23**, 38, 59, 60, Tafel II, Figuren 13, 16, 17, 18 und **25**, 86—91.

2) Proc. Royal Society of London 1914, A, Vol. **91**, p. 1.

3) Zeitschr. f. Kristallogr. **23**, 7—9.

mentäre andere Hälfte der Würfel berührt die Würfel der ersten Serie mit Flächen.

4. Wähle in jedem Würfel der einen Serie zwei auf der trigonalen Achse gelegene Punkte, die vom Würfelmittelpunkt gleichen Abstand haben und voneinander gleich weit entfernt sind wie von nächstgelegenen Punkten in benachbarten Würfeln.

Je ein Würfel der beiden Serien ist in den Fig. 1a und 1b dargestellt.

Eine leichtes Holzgerüste zeigt die Würfeleinteilung und dient zur Kennzeichnung der für jeden Würfel einzigen Diagonale, die als trigonale Achse ausgewählt wurde. Die zwei gewählten Punkte sind die Zentren der kleinen auf den Diagonalen fixierten Kugeln.

Fig. 1a.

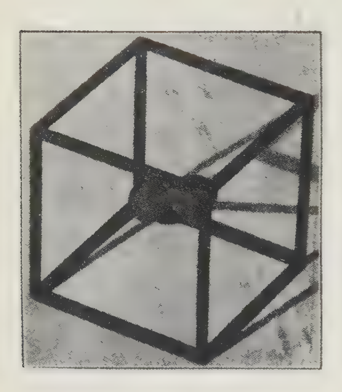


Fig. 1b.

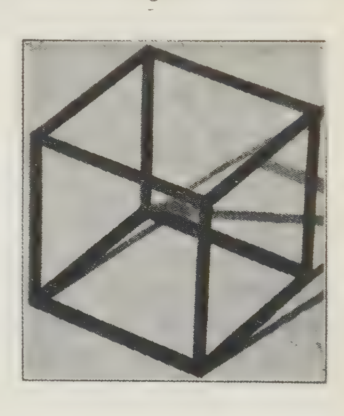


Fig. 2 stellt eine zusammengehörige Gruppe von acht Würfelskeletten dar, die zusammen eine Raumeinheit (Elementarparallelepiped) des unbegrenzt gedachten und daraus durch Translation ableitbaren Systems bilden. Die Deckoperationen des aus allen Punkten gebildeten, unbegrenzt gedachten Doppelpunktsystems sind vom Typus 1a der Liste Barlows. Zwei in den Mittelpunkten beider Würfelserien gelegene Arten von Symmetriezentren sind vorhanden[1]).

Das fundamentale Punktsystem besteht aus singulären Punkten[2]). Es hat folgende Eigenschaften:

a) Jeder Punkt liegt auf einer trigonalen Drehachse des Systems.

b) Er ist laut Voraussetzung von dem zweiten Punkt derselben Zelle gleichweit entfernt wie von den nächsten Punkten auf anderen Achsen in anderen Zellen.

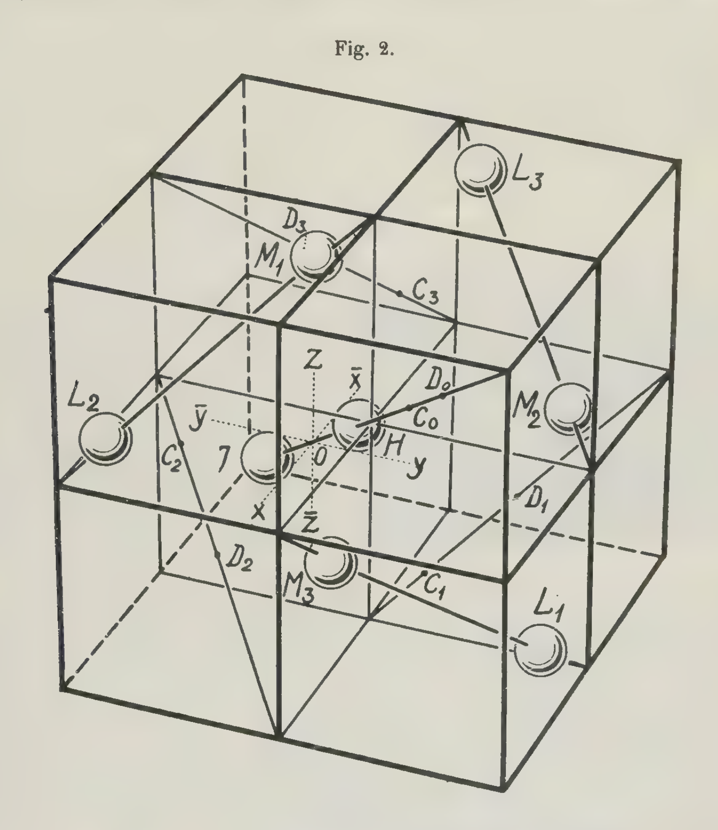
1) Zeitschr. f. Kristallogr. **23**, 43 und 44.

2) Definition der singulären Punkte. Zeitschr. f. Kristallogr. **23**, 60.

c) Derartiger anderer Punkte gibt es sechs, so daß von jedem Punkt je sieben andere gleiche Entfernung haben. Denn von den zwölf kubischen Zellen, die von der Zelle mit dem erstgewählten Punkte an den zwölf Kanten berührt werden, sind sechs diesem Punkte näher gelegen, und diese sechs sind mit dem zweiten Punkt der ersten Zelle vom gewählten Punkt äquidistant.

d) Aus ähnlichen Gründen folgt die Existenz von sechs nächst nahe gelegenen Punkten in einem nur wenig größeren Abstand von jedem

Fig. 2.



Punkt. Diese bilden mit den sieben Punkten von c) eine Gruppe von 13, jeden Punkt unmittelbar umgebenden Punkten.

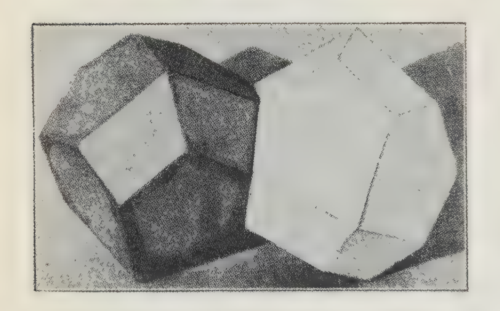
5. Verbinde nun jeden Punkt mit den 13 nächstgelegenen Punkten und errichte in den Halbierungspunkten der Verbindungsgeraden senkrecht zu diesen Geraden Ebenen. Diese Ebenen sollen nur bis zum Schnitt mit zunächstliegenden ausgedehnt werden. So entsteht das gewünschte System ähnlich umgrenzter Zellen.

Als Folge der Symmetrie des Systems umschließen die nach obiger Vorschrift erhaltenen Zellen keine anderen Räume als diese ähnlichen Zellen,

die, wie gezeigt werden soll, enantiomorphe Polyeder von 13 Flächen sind. Die einander enantiomorphen Zellen treten in gleicher Zahl und ähnlicher Verteilung auf. Fig. 3 zeigt ein Zellenpaar, eine Zelle von jeder Art, die ein reguläres Sechseck als gemeinsame Fläche haben. Der Mittelpunkt dieser Fläche ist ein Symmetriezentrum. Die Form und die Eigenschaften der Zellen sind folgende[1]):

Aus dem Vorhandensein einer trigonalen Achse und eines darauf liegenden Symmetriezentrums folgt, daß die durch das Symmetriezentrum (Halbierungspunkt der zwei nächstgelegenen Punkte auf der Achse) gehende und auf der trigonalen Achse senkrecht stehende Fläche, wie gesagt, die Form eines gleichseitigen Sechsecks hat. Jeder Eckpunkt dieser sechsseitigen Fläche gehört außer zwei enantiomorph zueinander stehenden Zellen, die durch die hexagonale Zwischenfläche voneinander getrennt sind (siehe Fig. 3), noch zwei weiteren Zellen an, deren Achsen verschieden orientiert und der gemeinsamen Achse der durch die Fläche verbundenen Zellen nicht parallel sind. Jeder Eckpunkt der hexagonalen Zwischenfläche ist somit vier Zellen gemeinsam.

Fig. 3.



In jedem Würfel der komplementären Reihe, die keinen Punkt des Fundamentalsystems enthält, erzeugen die kombinierten Deckoperationen der trigonalen Achse und des darauf, im Schnittpunkt des Würfels gelegenen Symmetriezentrums ebenfalls eine sechsfache Wiederholung. Hier jedoch ist das Symmetriezentrum ein Punkt, der sechs Polyederzellen gemeinsam ist, und die durch ihn gehende trigonale Achse ist die gemeinsame Kante zweier trigonal arrangierter Serien von je drei Zellen. Die drei Zellen einer Serie stehen in beiden Fällen mittelst der trigonalen Achse zueinander in Beziehung, und die eine Serie leitet sich aus der andern durch die Operation des genannten Symmetriezentrums ab.

Die weniger regelmäßigen 12 Flächen einer Zelle, welche mit der hexagonalen Fläche die 13 ausmachen, zerfallen in vier Gruppen, von denen jede drei ähnliche Flächen umfaßt, die einander durch die Deckoperation um die trigonale Achse senkrecht zur hexagonalen Fläche zugeordnet sind.

---

1) Den angewandten Argumenten wird leichter zu folgen sein mit Hilfe einiger Würfel (Fig. 1a, 1b) und der Zellen (Fig. 3), die sich mit dem auf Fig. 10 gegebenen Netze herstellen lassen.

Die vier Gruppen zeigen jedoch nur zwei unterscheidbare Formen der Flächen; die eine vierseitig, die andere unregelmäßig fünfseitig, aber in beiden Fällen lassen sich, trotz identischer Beziehungen zum System als Ganzem, in jeder einzelnen Zelle zwei Serien von jeder Flächenart unterscheiden, die verschiedene Beziehungen zur Zelle aufweisen.

Ein Polyeder hat 19 Ecken, nämlich sechs Triaden von je drei ähnlichen, das macht 18, und eine 19. Ecke, durch welche die trigonale Achse der Zelle geht. Die eine Triade bildenden Ecken stehen in allen Fällen durch ebendiese trigonale Achse miteinander in Beziehung.

Zwecks Lokalisierung der Eckpunkte eines Polyeders in Rücksicht auf seine Achsen und das auf der Mitte der sechsseitigen Fläche gelegene Symmetriezentrum lassen sich auf Grund einer Prüfung der verwendeten Würfelskelette folgende Eigenschaften angeben.

Jede der Ecken des Polyeders ist das Zentrum einer Kugel, die man sich um ein durch die Verbindungslinien von vier benachbarten Punkten des ursprünglichen Punktsystems bestimmtes Tetraeder beschrieben denken kann, und in drei Fällen geht die Kugel durch zwei weitere Punkte und umschreibt so ein Oktaeder, dessen Kanten die Verbindungslinien der sechs Punkte darstellen. Diese Eigenschaften sind, wie folgt, erhältlich:

Jeder Eckpunkt des Polyeders ist nach Konstruktion der Schnittpunkt von mindestens drei Flächen, von denen jede im Mittelpunkt einer nächstgelegene Punkte des Punktsystems verbindenden Geraden, senkrecht auf dieser steht. Verbindet man die Endpunkte der drei Geraden, so erhält man ein Tetraeder, dessen umschriebene Kugel das Zentrum im Schnittpunkt der drei Ebenen hat.

Weiterhin sind die Würfeleinheiten, welche keine Punkte des Punktsystems enthalten, im Flächenkontakt mit sechs Einheiten, die Punkte führen, und stehen in ähnlicher Beziehung zu sechs nächstgelegenen Punkten des Systems. Daraus folgt, daß jedes Symmetriezentrum einer solchen Einheit der Treffpunkt von sechs ähnlich zueinander gelegenen Polyedern ist, die in einer durch trigonale Achse und darauf gelegenem Symmetriezentrum bestimmten Beziehung zueinander stehen. Es kann somit eine Kugel um das symmetrische Oktäeder beschrieben werden, das die genannten sechs nächstgelegenen Punkte als Ecken besitzt.

Gesamtform und relative Dimensionierung einer einzelnen Zelle werden durch folgende aufeinanderfolgende Schritte gewonnen:

(A) Suche die Koordinaten irgendeines und der 13 ihm benachbarten Punkte des Systems auf, bezogen auf Achsen parallel den Würfelkanten, und den Nullpunkt im Symmetriezentrum zwischen dem ausgewählten Punkt und dem auf der gleichen trigonalen Achse nächstgelegenen. Der Nullpunkt ist dann zugleich das Zentrum des Würfelelements, das die zwei Punkte enthält. Die Kantenlänge der Würfelzelle sei die Einheit.

(B) Suche die Koordinaten der Schnittpunkte der Ebenen auf, die auf die beschriebene Art bei Bildung der Polyederzellen erhalten wurden.

(C) Suche die Länge der verschiedenen Zellkanten.

(D) Suche die Umgrenzung der Flächen der Zelle.

(E) Konstruiere ein Netz, diese Flächen in der gegenseitigen Beziehung darstellend,, die zustande käme, wenn sie mit einer Kante aneinander gebunden, um diese Kante wie um ein Scharnier in. eine gleiche Ebene ausgebreitet werden.

(A)

Zur Konstruktion der Koordinaten eines ausgewählten Punktes und der 13 unmittelbar benachbarten Punkte.

Die Entfernung jedes in einem Würfel gelegenen Punktes vom Würfelzentrum ist die gleiche und nach Voraussetzung so, daß die Entfernung der zwei auf einer trigonalen Achse gelegenen nächsten Punkte gleich ist derjenigen nächstbenachbarter anderer Punkte. Der Wert n der Entfernung eines Punktes von der nächstgelegenen Würfelecke ist leicht erhältlich. Wird nämlich die Kantenlänge des Würfelelementes gleich 1 gesetzt, so wird die Entfernung zweier benachbarter Punkte auf der gleichen Achse zu $\sqrt{3} - 2n$, und da zwei Nachbarpunkte, die nicht in dieser Beziehung zueinander stehen, in einer Ebene liegen, die parallel zu einer der drei Serien der Würfelflächen ist, und da eine Gerade dieser Ebene, in gleichem Abstand von den beiden Punkten und parallel zu einer Würfelkante, von jedem Punkt den Abstand $\frac{n}{\sqrt{3}}$ hat, folgt, daß die Entfernung dieser zwei Punkte $= \sqrt{1 + \left(\frac{2n}{\sqrt{3}}\right)^2}$ ist. Da nach Voraussetzung $\sqrt{3} - 2n = \sqrt{1 + \left(\frac{2n}{\sqrt{3}}\right)^2}$, ist $n = \frac{\sqrt{3}}{4}(3 - \sqrt{5}) = .33082$.

Ferner ist $2r$, die Entfernung zweier Punkte, $= \sqrt{3} - 2n = 1.73205 - .66164 = 1.07041$, und die Entfernung $2s$ zwischen den nächst benachbarten Punkten $= \sqrt{(2r)^2 + \left(1 - \frac{2n}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{(1.07041)^2 + \left(1 - \frac{.66164}{\sqrt{3}}\right)^2}$ $= 1.23606$.

Die relative Lage der 13 umgebenden Punkte in bezug auf den ausgewählten Punkt ist von fünferlei Art:

a) Ein Punkt I liegt auf der trigonalen Achse, die durch den gewählten Punkt H (siehe Fig. 2) geht.

b) Nächst zu I gelegen, in der Entfernung $2s$ von H sind drei ähnlich situierte Punkte J_1, J_2, J_3, die auseinander durch Drehung von 120° um die Trigyre hervorgehen.

c) Nächst in der Distanz von I folgen drei Punkte K_1, K_2, K_3, die in gleicher Weise durch die trigonale Achse miteinander in Beziehung stehen und die Entfernung $2r$ von H haben.

d) Drei ähnlich verbundene Punkte L_1, L_2, L_3 (vgl. Fig. 2) in der Entfernung $2s$ von H folgen.

e) Am weitesten von I weg, aber in der Entfernung $2r$ von H und in ähnlicher Weise untereinander verbunden, sind die Punkte M_1, M_2, M_3 (vgl. Fig. 2).

Da die Entfernung jedes Punktes von der nächsten Ecke seiner kubischen Zelle n ist und jeder Punkt auf einer trigonalen Achse liegt, ist der Projektionswert von n auf jede der Achsen x, y, z gleich $\frac{n}{\sqrt{3}} = \frac{.33072}{1.73205}$ $= .191$ (nur angenähert).

Die Koordinaten eines jeden Punktes, bezogen auf die Ecke der Würfelzelle, der er angehört, als Nullpunkt und deren Kanten als Achsen, besitzen diese Werte, und die Koordinaten der 14 Punkte, bezogen auf das mitten zwischen H und I gelegene Symmetriezentrum O als Nullpunkt, werden in einfacher Weise wie folgt erhalten:

		x	y	z
Für H, den als Mittelpunkt der Polyederzelle gewählten Punkt $x = \frac{1}{2} - .191$	=	+ .309	+ .309	+ .309
I		— .309	— .309	— .309
Nächstgelegene Triade zu I	J_1 .	— .691	— .309	+ .691
	J_2 .	— .309	+ .691	— .691
	J_3 .	+ .691	— .691	— .309
Zweitnächstgelegene Triade zu I	K_1 .	+ .691	+ .309	— .691
	K_2 .	+ .309	— .691	+ .691
	K_3 .	— .691	+ .691	+ .309
Drittnächstgelegene Triade zu I	L_1 .	+ .691	+ 1.309	— .309
	L_2 .	+ 1.309	— .309	+ .691
	L_3 .	— .309	+ .691	+ 1.309
Am weitesten von I entfernt	M_1 .	+ .691	+ .309	+ 1.309
	M_2 .	+ .309	+ 1.309	+ .691
	M_3 .	+ 1.309	+ .691	+ .309

(B)

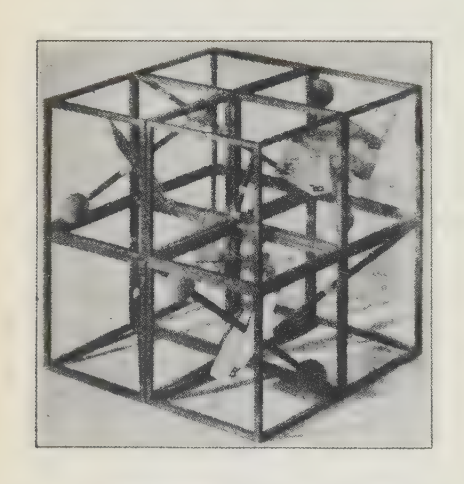
Konstruktion der Koordinaten der Schnittpunkte der Polyederflächen eines einzelnen Polyeders.

Es sind, wie gesagt, 19 Punkte, die in den Zentren von Kugeln liegen, welche unregelmäßigen Tetraedern umschrieben werden, Tetraedern, die durch die Verbindung von je vier der soeben lokalisierten Punkte erhalten werden. Drei dieser Kugeln gehen indessen durch mehr als vier Punkte, sie umschreiben Oktaeder, welche man durch Verbindung von je sechs be-

sonders gewählten derartigen Punkten erhält. Jedes »Oktaeder« besitzt eine einzige trigonale Achse.

Nun erfordert, wie bereits betont, das Vorhandensein eines in jeder kubischen Zelle gelegenen Symmetriezentrums und einer trigonalen, durch dieses Zentrum gehenden Drehachse eine regelmäßig-sechsfache Wiederholung eines jeden Punktes der Ebene, die das Symmetriezentrum enthält und senkrecht zur Achse liegt, ausgenommen immer die singulären Punkte. Wir wollen die sechs Schnittpunkte der die Linie HI halbierenden und darauf senkrecht stehenden Ebene mit anderen Schnittebenen A', A'', A''', B', B'', B''' nennen. Diese sechs Punkte sind die Ecken irgendeines regulären Sechsecks kleinster Größe. Die $3\,A^s$ und auch die $3\,B^s$ stehen durch die trigonale Achse miteinander in Beziehung, während die B^s sich aus den A^s durch die Operation des Symmetriezentrums ableiten lassen, das die Mitte der kubischen Zelle darstellt. Die hexagonale, so definierte Fläche trennt und ist gemeinsam zwei enantiomorphen Zellen, die das spiegelbildliche Verhältnis zueinander aufweisen, wie es das Symmetriezentrum bedingt. Solche Flächen liegen nur in einer der zwei Serien kubischer, sich in Kanten berührender Zellen, die erst zusammen das ganze Raumsystem ergeben, nämlich in derjenigen Serie, die Punkte des Fundamentalpunktsystems enthält; jede gibt also die sechs, in der sie enthaltenden Zelle vorhandenen Schnittpunkte an. Ebene Sechsecke können in der entsprechenden Größe aus Karton geschnitten werden und so in jede die Punkte enthaltende Zelle gelegt werden, daß sie die Lagen einer Anzahl Schnittpunkte zeigen (Fig. 4). Angaben, welche dies ermöglichen, sollen sogleich mitgeteilt werden.

Fig. 4.



Andere singuläre Schnittpunkte der Ebenen sind in der komplementären, keine Punkte des Fundamentalpunktsystems enthaltenden Reihe der kubischen Elemente zu finden. Diese Schnittpunkte sind zu drei auf den trigonalen Achsenstücken gelegen, die in den Würfeln der komplementären Serie enthalten sind. Der zentrale Punkt dieser drei fällt auf das Symmetriezentrum der kubischen Zelle, die zwei anderen der Triade besitzen davon gleiche Entfernung in nachher zu bestimmender Lage.

a) Die hexagonal angeordnete Gruppe der sechs Ebenenschnittpunkte, die in der Würfelzelle mit dem O-Punkt liegen.

Das Zentrum der Kugel, die dem Tetraeder, gebildet von der Verbindungslinie der Punkte

H,	I,	J_1,	K_2,	umschrieben	wird,	heiße	A'
H,	I,	J_2,	K_3,	»	»	»	A''
H,	I,	J_3,	K_1,	»	»	»	A'''
I,	H,	K_1,	J_2,	»	»	»	B'
I,	H,	K_2,	J_3,	»	»	»	B''
I,	H,	K_3,	J_1,	»	»	»	B'''

Sechs solcher Punkte liegen in jeder Würfelzelle jenes Halbsystems von Zellen, welche Punkte des Fundamentalsystems enthalten. Ihre gegenseitigen Lagen und Orientierungen sollen jetzt betrachtet werden.

Die Würfelzelle, die den Ursprung O enthält — dieser Punkt ist das Zentrum eines Komplexes, bestehend aus einem Paar enantiomorpher Zellen, welche die hexagonale Zwischenfläche A', A'', A''', B', B'', B''' gemeinsam haben —, ist von 12 Würfelzellen umgeben, welche diese Zentralzelle an Kanten berühren und in gleicher Art besetzt sind. Jede dieser Würfelzellen steht zum umbegrenzten System in der nämlichen Beziehung wie die Zentralzelle. Die 12 Zellen sind vom Ursprung O alle gleichweit entfernt; sie bilden sechs Paare von je zwei derart verwandten Zellen, daß die eine aus der andern durch die Operation des Symmetriezentrums ableitbar ist. Anders betrachtet können sie als aus vier Dreiergruppen gebildet angesehen werden. Die Individuen jeder Dreiergruppe sind durch eine durch O gehende trigonale Achse auseinander ableitbar. Bezüglich zweier dieser Gruppen besitzen je drei gruppenweise zusammengehörige Zellen einen derartigen Aufbau und eine solche Beziehung, daß eine Ecke eines jeden und eine Ecke der Zentralzelle, alle vier zusammen, auf einer durch O gehenden trigonalen Achse liegen. Und was die zwei verbleibenden Gruppen betrifft, so liegen die Zentren aller 6 Zellen, hexagonal gruppiert, auf der Ebene, welche die dreizählige Achse im O-Punkt rechtwinklig schneidet. Die respektiven Orientierungen der 12 genannten Zellen und die Lage ihrer Inhalte werden zweckmäßig erhalten durch die Deckoperationen zweizähliger Schraubenachsen, welche die Lage der 12 Zellenzentren und ihrer trigonalen Achsen hinsichtlich der Lage und Orientierung der zentralen Würfelzelle und ihrer Inhalte räumlich festlegen. Dieses Verfahren kann indessen etwas abgekürzt werden, wenn man zur Benutzung des Symmetriezentrums O zurückkehrt. Eine allgemeine Angabe der zur Lokalisierung einer hexagonalen Gruppe in jeder der 12 Würfelzellen notwendigen Prozesse, begleitet durch Angaben genauer Dimensionen, ist in Tabellenform später (S. 618 ff.) zu finden. In jedem Fall ist die betreffende zweizählige

Schraubenbewegung um eine Achse von der Richtung einer der drei Kanten der Würfelzellen auflösbar in eine Drehung von 180° um eine durch O gehende und gleichgerichtete Achse, gefolgt von zwei Translationen, + 1 oder — 1, je nachdem, in zwei der drei Achsenrichtungen, die hinsichtlich ihrer Richtung und ihres Wertes so gewählt werden, daß sie gerade die richtige Komponente ergeben.

b) Die singulären Schnittpunkte der Ebenen, die auf trigonalen Achsen in der komplementären Würfelelementserie liegen, das heißt in kubischen Elementen, die keine Punkte des fundamentalen Punktsystems enthalten:

Das Zentrum der Kugel, welche dem von den Verbindungslinien der vier Punkte

H, M_1, M_2, M_3 gebildeten Tetraeder umschrieben ist, heiße C_0
K_1, J_2, L_1, H » » » » » C_1
K_2, L_2, J_3, H » » » » » C_2
K_3, J_1, L_3, H » » » » » C_3

Das Zentrum des Würfelskelettes, welches den Punkt C_0 enthält, ist von sechs Punkten des fundamentalen Punktsystems gleich entfernt und Zentrum jener Kugel, welche das durch diese Punkte bestimmte Oktaeder umschreibt. Dieses Zentrum sei mit D_0 bezeichnet.

Das Zentrum des den Punkt C_1 enthaltenden Skelettes heiße D_1
» » » » » C_2 » » » D_2
» » » » » C_3 » » » D_3

Die Koordinaten der Schnittpunkte der verschiedenen, wie angegeben konstruierten Ebenen erhält man auf folgende Weise:

Die von A'.

Drei der durch diesen Punkt gehenden Ebenen halbieren respektive unter rechtem Winkel drei benachbarte Punkte verbindende Linien, nämlich HK_2, IJ_1 und J_1K_2. Und da diese drei Linien parallel den Ebenen yz, xz, bzw. xy sind, sind die drei Ebenen ihrerseits parallel zu den Achsen x, bzw. y, bzw. z.

Ziehe drei Ebenen durch den Nullpunkt O parallel zu diesen drei Ebenen. Als Folge dieser Parallelität ist für die erste Ebene das Verhältnis $\frac{y}{z}$, für die zweite $\frac{x}{z}$ und für die dritte $\frac{x}{y}$ für jeden Punkt der parallelen Ebenen konstant.

Die anderen Schnittpunkte besitzen ähnliche Eigenschaften, so daß die Koordinaten relativ leicht erhalten werden.

Folgendes ist für A' das Vorgehen im einzelnen:

In Fig. 5 ist $H'K_2'$ die Projektion der Linie HK_2 auf die Ebene yz, zu der diese Linie parallel verläuft, und CAF ist die Spur der Ebene senk-

recht auf dieser Linie durch ihren Mittelpunkt. Ziehe durch den Nullpunkt O OP' parallel CAF und PP' parallel zur Achse y durch irgendeinen Punkt P mit den Koordinaten x, y, z der Spur CAF. Ferner PD und $P'D'$ parallel der Achse z.

Dann ist

$$\frac{D'O}{D'P'} = \tan \angle OP'D' = \tan \angle CPD$$
$$= \tan \angle AFE = \tan \angle K_2'AG$$
$$= \frac{.191}{\frac{1}{2}} = .382 .$$

Es ist aber auch

$$\frac{D'O}{D'P'} = \frac{CD}{DP} = \frac{OC + y}{z},$$

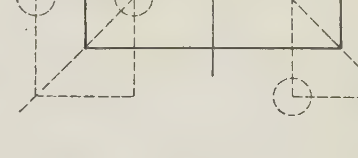
somit

$$\frac{OC + y}{z} = .382$$

und $$\frac{AE}{EF} = \tan \angle AFE = .382$$

und $AE = EG - AG = (.5 + .191) - .5 = .191$,

Fig. 5.



deshalb

$$EF = \frac{AE}{\tan \angle AFE} = \frac{.191}{.382} = .5 = \frac{OF}{2}$$

und

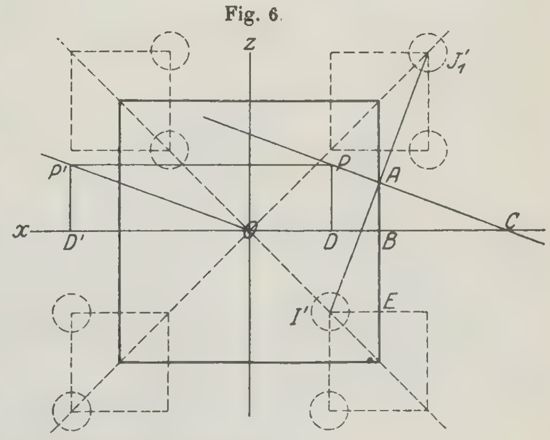
$$OC = 2 AE = .382,$$

deshalb

$$\frac{OC + y}{z} = \frac{.382 + y}{z} = .382 \quad \text{und} \quad y = -.382\,(1 - z). \quad . \quad (1)$$

Ebenso gibt Fig. 6 die Projektion $I'J_1'$ der Linie IJ_1 auf die Ebene xz und die Spur CAP der darauf senkrecht stehenden und durch den Mittelpunkt gehenden Ebene. Ziehe durch den Nullpunkt O OP' parallel zu dieser Spur und PP' parallel zur x-Achse durch irgendeinen Punkt P auf dieser Spur, wobei die Koordinaten dieses Punktes $-x$ und z seien; ferner $P'D'$ parallel zur Achse z.

Fig. 6.



Dann ist

$$\frac{D'O}{D'P'} = \tan \angle OP'D' = \tan \angle CPD = \tan \angle AI'E = \frac{\frac{1}{2}}{.191} = \frac{1}{.382}$$

und

$$\frac{D'O}{D'P'} = \frac{DC}{DP} = \frac{OC + x}{z}.$$

Nun ist

$$\frac{AB}{BC} = \tan \angle ACB = \tan \angle I'AE = \frac{.191}{.5} = .382$$

und

$$AB = AE - BE = .5 - (.5 - .191) = .191, \quad \text{deshalb} \quad BC = .5.$$

Da aber

$$OB = .5, \quad OC = 1, \quad PP' = DD' = 1,$$

ist

$$\frac{OC + x}{z} = \frac{1 + x}{z} = \frac{D'O}{D'P} = \tan \angle AI'E = \frac{1}{.382}$$

und

$$z = .382\,(1 + x) \quad \dots\dots\dots \quad (2)$$

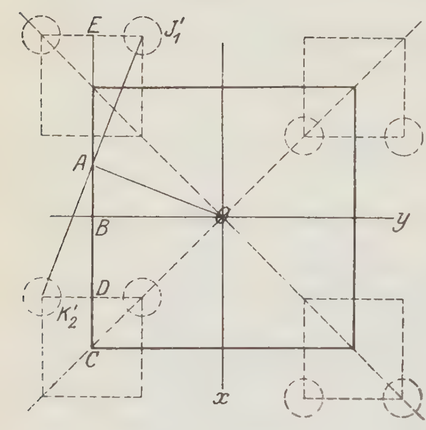


Fig. 7.

In gleicher Weise gibt Fig. 7 die Projektion $J_1'K_2'$ auf die Ebene xy und die Spur AO der auf dieser Linie senkrecht stehenden, durch den Mittelpunkt gehenden Ebene.

Da $\angle BAO = \angle DK_2'A$ und $BO = \frac{DE}{2} = AD$ und $AB = DK_2'$, und die Spur AO durch O geht, gilt für jeden Punkt dieser Linie

$$\frac{x}{y} = \frac{DK_2'}{AD} = \frac{.191}{.5},$$

so daß

$$x = .382 \cdot y \quad \dots\dots\dots \quad (3)$$

Für den Schnittpunkt A' der drei Ebenen gelten alle drei Gleichungen (1), (2) und (3).

Aus (1) und (3) kommt $\frac{x}{.382} = -.382\,(1 - z)$ und durch Substitution von z aus (2)

$$\frac{x}{.382} = -.382\,\{1 - .382\,(1 + x)\}.$$

Somit

$$x\{1-(.382)^3\} = -(.382)^2 + (.382)^3.$$

Nun ist

$$1-(.382)^3 = .944257 \quad \text{und} \quad -(.382)^2 + (.382)^3 = -.090181.$$

Die Koordinaten von A_1 sind somit angenähert

$$x = -\frac{.090181}{.94426} = -.0955 \qquad y = \frac{x}{.382} = -\frac{.0955}{.382} = -.25$$

$$z = .382\,(1+x) = .382 \times .9045 = .3455.$$

Die Koordinaten von A'', A''', B', B'', B'''.

Die Koordinaten der fünf verbleibenden Punkte dieser Gruppe, A'', A''', B', B'', B''', erhält man aus den Koordinaten von

$$A'\colon\ x = -.0955 \qquad y = -.25 \qquad z = +.3455$$

wie folgt:

Eine Drehung von 120° um die trigonale Achse, welche die y-Achse an Stelle der x-Achse bringt, führt A' in die Lage von A'' über, und eine zweite derartige Bewegung bestimmt A'''. Wenn wir daher z für x, x für y und y für z schreiben, erhalten wir aus den Koordinaten von A', wie gesagt, diejenigen von

$$A''\colon\ x = -.25 \qquad y = +.3455 \qquad z = -.0955$$

und diejenigen von

$$A'''\colon\ x = +.3455 \qquad y = -.0955 \qquad z = -.25.$$

Indem wir die Operation des Symmetriezentrums in O ausführen, ergeben sich die Koordinaten von

B' aus denjenigen von A' zu $x = +.0955$; $y = +.25$; $z = -.3455$
B'' » » » A'' » $x = +.25$; $y = -.3455$; $z = +.0955$
B''' » » » A''' » $x = -.3455$; $y = +.0955$; $z = +.25$.

Die Koordination der 6 Punkte jeder der zwölf hexagonalen Gruppen, welche in denjenigen Würfelzellen gelegen sind, die mit der den Ursprung O enthaltenden an den Kanten zusammenstoßen, werden von den soeben erwähnten erhalten mit Hilfe der zugeordneten Schraubenbewegungen — ein Verfahren, das, wie oben gesagt, in einigen Fällen durch die Operation des Symmetriezentrums O vereinfacht wird.

Tabelle

zur Ableitung der gegenseitigen Lage und Orientierung, also der bezüglichen Koordinaten der konstituierenden Punkte von zwölf nächstbenachbarten hexagonalen Gruppen von Schnittpunkten aus der Lage und Orientierung jener Gruppe, welche in der zentralen, den Ursprung enthaltenden Zelle liegt. Diese Gruppe besteht nach dem Gesagten aus den sechs Punkten A', A'', A''', B', B'', B''', deren Koordinaten nach der vorstehenden Ableitung sind:

$$
\begin{array}{llll}
A' : & x = -.0955 & y = -.25 & z = +.3455 \\
A'' : & -.25 & +.3455 & -.0955 \\
A''' : & +.3455 & -.0955 & -.25 \\
B' : & +.0955 & +.25 & -.3455 \\
B'' : & +.25 & -.3455 & +.0955 \\
B''' : & -.3455 & +.0955 & +.25.
\end{array}
$$

Bezeichnung des Punktes, dessen Koordinaten gesucht werden	durch Ableitung aus dem Punkte mit der Bezeichnung	Achsenrichtung	Ergebnis der Schraubenbewegung von 180°: Koordinaten nach Ausführung der bloßen Drehung			Addition der Translationskomponente			Die gesuchten Koordinaten		
			x	y	z	x	y	z	x	y	z
A_1'	A'	x	— .0955	+ .25	— .3455	+1	0	+1	+ .9045	+ .25	+ .6545
A_1''	A''	»	— .25	— .3455	+ .0955	+1	0	+1	+ .75	— .3455	+ 1.0955
A_1'''	A'''	»	+ .3455	+ .0955	+ .25	+1	0	+1	+ 1.3455	+ .0955	+ 1.25
B_1'	B'	»	+ .0955	— .25	+ .3455	+1	0	+1	+ 1.0955	— .25	+ 1.3455
B_1''	B''	»	+ .25	+ .3455	— .0955	+1	0	+1	+ 1.25	+ .3455	+ .9045
B_1'''	B'''	»	— .3455	— .0955	— .25	+1	0	+1	+ .6545	— .0955	+ .75
A_2'	A'	y	+ .0955	— .25	— .3455	+1	+1	0	+ 1.0955	+ .75	— .3455
A_2''	A''	»	+ .25	+ .3455	+ .0955	+1	+1	0	+ 1.25	+ 1.3455	+ .0955
A_2'''	A'''	»	— .3455	— .0955	+ .25	+1	+1	0	+ .6545	+ .9045	+ .25
B_2'	B'	»	— .0955	+ .25	+ .3455	+1	+1	0	+ .9045	+ 1.25	+ .3455
B_2''	B''	»	— .25	— .3455	— .0955	+1	+1	0	+ .75	+ .6545	— .0955
B_2'''	B'''	»	+ .3455	+ .0955	— .25	+1	+1	0	+ 1.3455	+ 1.0955	— .25
A_3'	A'	z	+ .0955	+ .25	+ .3455	0	+1	+1	+ .0955	+ 1.25	+ 1.3455
A_3''	A''	»	+ .25	— .3455	— .0955	0	+1	+1	+ .25	+ .6545	+ .9045
A_3'''	A'''	»	— .3455	+ .0955	— .25	0	+1	+1	— .3455	+ 1.0955	+ .75
B_3'	B'	»	— .0955	— .25	— .3455	0	+1	+1	— .0955	+ .75	+ .6645
B_3''	B''	»	— .25	+ .3455	+ .0955	0	+1	+1	— .25	+ 1.3455	+ 1.0955
B_3'''	B'''	»	+ .3455	— .0955	+ .25	0	+1	+1	+ .3455	+ .9045	+ 1.25

Bezeichnung des Punktes, dessen Koordinaten gesucht werden	durch Ableitung aus dem Punkte mit der Bezeichnung	Achsenrichtung	Ergebnis der Schraubenbewegung von 180°						Die gesuchten Koordinaten		
			Koordinaten nach Ausführung der bloßen Drehung			Addition der Translationskomponente					
			x	y	z	x	y	z	x	y	z
A_4'	A'	x	— .0955	+ .25	— .3455	—1	0	—1	— 1.0955	+ .25	— 1.3455
A_4''	A''	»	— .25	— .3455	+ .0965	—1	0	—1	— 1.25	— .3455	— .9045
A_4'''	A'''	»	+ .3455	+ .0955	+ .25	—1	0	—1	— .6545	+ .0955	— .75
B_4'	B'	»	+ .0955	— .25	+ .3455	—1	0	—1	— .9045	— .25	— .6545
B_4''	B''	»	+ .25	+ .3455	— .0955	—1	0	—1	— .75	+ .3455	— 1.0955
B_4'''	B'''	»	— .3455	— .0955	— .25	—1	0	—1	— 1.3455	— .0955	— 1.25
A_5'	A'	y	+ .0955	— .25	— .3455	—1	—1	0	— .9045	— 1.25	— .3455
A_5''	A''	»	+ .25	+ .3455	+ .0955	—1	—1	0	— .75	— .6545	+ .0955
A_5'''	A'''	»	— .3455	— .0955	+ .25	—1	—1	0	— 1.3455	— 1.0955	+ .25
B_5'	B'	»	— .0955	+ .25	+ .3455	—1	—1	0	— 1.0955	— .75	+ .3455
B_5''	B''	»	— .25	— .3455	— .0955	—1	—1	0	— 1.25	— 1.3455	— .0955
B_5'''	B'''	»	+ .3455	+ .0955	— .25	—1	—1	0	— .6545	— .9045	— .25
A_6'	A'	z	+ .0955	+ .25	+ .3455	0	—1	—1	+ .0955	— .75	— .6545
A_6''	A''	»	+ .25	— .3455	— .0955	0	—1	—1	+ .25	— 1.3455	— 1.0955
A_6'''	A'''	»	— .3455	+ .0955	— .25	0	—1	—1	— .3455	— .9045	— 1.25
B_6'	B'	»	— .0955	— .25	— .3455	0	—1	—1	— .0955	— 1.25	— 1.3455
B_6''	B''	»	— .25	+ .3455	+ .0955	0	—1	—1	— .25	— .6545	— .9045
B_6'''	B'''	»	+ .3455	— .0955	+ .25	0	—1	—1	+ .3455	— 1.0955	— .75
A_7'	A'	x	— .0955	+ .25	— .3455	+1	0	—1	+ .9045	+ .25	— 1.3455
A_7''	A''	»	— .25	— .3455	+ .0955	+1	0	—1	+ .75	— .3545	— .9045
A_7'''	A'''	»	+ .3455	+ .0955	+ .25	+1	0	—1	+ 1.3455	+ .0955	— .75
B_7'	B'	»	+ .0955	— .25	+ .3455	+1	0	—1	+ 1.0955	— .25	— .6545
B_7''	B''	»	+ .25	+ .3458	— .0955	+1	0	—1	+ 1.25	+ .3455	— 1.0955
B_7'''	B'''	»	— .3455	— .0955	— .25	+1	0	—1	+ .6545	— .0955	— 1.25
A_8'	A'	y	+ .0955	— .25	— .3455	—1	+1	0	— .9045	+ .75	— .3455
A_8''	A''	»	+ .25	+ .3455	+ .0955	—1	+1	0	— .75	+ 1.3455	+ .0955
A_8'''	A'''	»	— .3455	— .0955	+ .25	—1	+1	0	— 1.3455	+ .9045	+ .25
B_8'	B'	»	— .0955	+ .25	+ .3455	—1	+1	0	— 1.0955	+ 1.25	+ .3455
B_8''	B''	»	— .25	— .3455	— .0955	—1	+1	0	— 1.25	+ .6545	— .0955
B_8'''	B'''	»	+ .3455	+ .0955	— .25	—1	+1	0	— .6545	+ 1.0955	— .25
A_9'	A'	z	+ .0955	+ .25	+ .3455	0	—1	+1	+ .0955	— .75	+ 1.3455
A_9''	A''	»	+ .25	— .3455	— .0955	0	—1	+1	+ .25	— 1.3455	+ .9045
A_9'''	A'''	»	— .3455	+ .0955	— .25	0	—1	+1	— .3455	— .9045	+ .75
B_9'	B'	»	— .0955	— .25	— .3455	0	—1	+1	— .0955	— 1.25	+ .6545
B_9''	B''	»	— .25	+ .3455	+ .0955	0	—1	+1	— .25	— .6545	+ 1.0955
B_9'''	B'''	»	+ .3455	— .0935	+ .25	0	—1	+1	+ .3455	— 1.0955	+ 1.25

Bezeichnung des Punktes, dessen Koordinaten gesucht werden	durch Ableitung aus dem Punkte mit der Bezeichnung	Achsenrichtung	Ergebnis der Schraubenbewegung von 180°						Die gesuchten Koordinaten		
			Koordinaten nach Ausführung der bloßen Drehung			Addition der Translationskomponente					
			x	y	z	x	y	z	x	y	z
A_{10}'	A'	x	— .0955	+ .25	— .3455	—1	0	+1	— 1.0955	+ .25	+ .6545
A_{10}''	A''	»	— .25	— .3455	+ .0955	—1	0	+1	— 1.25	— .3435	+ 1.0955
A_{10}'''	A'''	»	+ .3455	+ .0955	+ .25	—1	0	+1	— .6545	+ .0955	+ 1.25
B_{10}'	B'	»	+ .0955	— .25	+ .3455	—1	0	+1	— .9045	— .25	+ 1.3455
B_{10}''	B''	»	+ .25	+ .3455	— .0955	—1	0	+1	— .75	+ .3455	+ .9045
B_{10}'''	B'''	»	— .3455	— .0955	— .25	—1	0	+1	— 1.3455	— .0955	+ .75
A_{11}'	A'	y	+ .0955	— .25	— .3455	+1	—1	0	+ 1.0955	— 1.25	— .3455
A_{11}''	A''	»	+ .25	+ .3455	+ .0955	+1	—1	0	+ 1.25	— .6545	+ .0955
A_{11}'''	A'''	»	— .3455	— .0955	+ .25	+1	—1	0	+ .6545	— 1.0955	+ .25
B_{11}'	B'	»	— .0955	+ .25	+ .3455	+1	—1	0	+ .9045	— .75	+ .3455
B_{11}''	B''	»	— .25	— .3455	— .0955	+1	—1	0	+ .75	— 1.3455	— .0955
B_{11}'''	B'''	»	+ .3455	+ .0955	— .25	+1	—1	0	+ 1.3455	— .9045	— .25
A_{12}'	A'	z	+ .0955	+ .25	+ .3455	0	+1	—1	+ .0955	+ 1.25	— .6545
A_{12}''	A''	»	+ .25	— .3455	— .0955	0	+1	—1	+ .25	+ .6545	— 1.0955
A_{12}'''	A'''	»	— .3455	+ .0955	— .25	0	+1	—1	— .3455	+ 1.0955	— 1.25
B_{12}'	B'	»	— .0955	— .25	— .3455	0	+1	—1	— .0955	+ .75	— 1.3455
B_{12}''	B''	»	— .25	+ .3455	+ .0955	0	+1	—1	— .25	+ 1.3455	— .9045
B_{12}'''	B'''	»	+ .3455	— .0955	+ .25	0	+1	—1	+ .3455	+ .9045	— .75

Außer den obigen drei sind, wie bereits bemerkt, in dem Komplex von acht Würfelelementen zwei andere Schnittpunktsarten der Ebenen zugegen, die beide auf trigonalen Achsen liegen und infolgedessen singuläre Punkte darstellen.

Die C_0, C_1, C_2, C_3 (siehe S. 614 und Fig. 2) genannten sind, wie in den vorhergehenden Fällen, Mittelpunkte von Tetraedern, deren Ecken Punkte des fundamentalen Punktsystems darstellen. Die übrigen Schnittpunkte, im Modell mit D_0, D_1, D_2, D_3 bezeichnet, liegen in der Mitte von Kugeln, die Oktaedern umschrieben werden, deren Kanten Verbindungslinien darstellen nächstgelegener Punkte eines gewissen Oktaeder-Komplexes, bestehend aus sechs Punkten des Punktsystems. Diese Schnittpunkte findet man in den Zentren derjenigen Hälfte kubischer Elemente, die keine Punkte des fundamentalen Punktsystems enthält. Die nötigen Koordinaten leiten sich wie folgt ab:

Die von C_0.

Die Koordinaten dieses Punktes, der Mittelpunkt einer Kugel ist, die man dem Tetraeder H, M_1, M_2, M_3 umschreiben kann, werden wie folgt erhalten:

Dieses Tetrader ist sehr symmetrisch; drei seiner Kanten bilden ein gleichseitiges Dreieck M_1, M_2, M_3 und der Eckpunkt H ist von M_1, M_2, M_3 gleichweit entfernt. Fig. 8 a stellt die gleichseitige Basis, Fig. 8 b einen Schnitt durch MQP dar, der die trigonale Achse HC_0Q enthält, um die M_1, M_2, M_3 symmetrisch angeordnet sind.

$$M_1 M_2 = M_2 M_3 = M_3 M_1 = 2s \quad \text{(siehe S. 610)}$$

und

$$HM_1 = HM_2 = HM_3 = 2r \quad \text{(siehe S. 611).}$$

Die Koordinaten von C_0 sind

$$x = y = z = \frac{OC_0}{\sqrt{3}}.$$

Nun ist

$$OC_0 = OH + HC_0 \quad \text{und} \quad OH = r,$$

während (Fig. 8b)

$$HC_0 = \frac{HR}{\cos C_0 HR} = \frac{r}{\cos QHM_1}.$$

Fig. 8a.

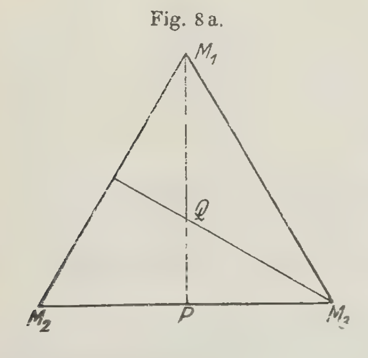
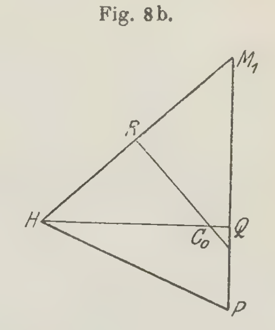


Fig. 8b.



Da aber (siehe Fig. 8a)

$$\sin QHM_1 = \frac{M_1 Q}{HM_1} = \frac{\frac{s}{\cos 30^\circ}}{2r} = \frac{2s}{2r\sqrt{3}} = \frac{1.23606}{1.07041 \times 1.73205} = .667,$$

ist

$$\sphericalangle QHM_1 \quad \text{oder} \quad C_0 HM_1 = 41^\circ 50'.$$

Infolgedessen wird

$$OC_0 = r + \frac{r}{\cos C_0 HM_1} = r\left(1 + \frac{1}{\cos 41^\circ 50'}\right)$$

$$= r\left(1 + \frac{1}{.7450881}\right) = (.535205)\left(\frac{1.7450881}{.7450881}\right) = 1.25351.$$

Somit sind die Koordinaten von C_0: $+ .72371$; $+ .72371$: $+ .72371$.

Die Koordinaten von C_1, C_2, C_3.

Eine Prüfung der in Fig. 2, 3 und 10 dargestellten Modelle ergibt folgende Koordinaten:

$$C_1 \begin{cases} x = .5 - .22371 = .27629 \\ y = .5 + .22371 = .72371 \\ z = -(.5 - .22371) = -.27629 \end{cases}$$

$$C_2 \begin{cases} x = .5 + .22371 = .72371 \\ y = -(.5 - .22371) = -.27629 \\ z = .5 - .22371 = .27629 \end{cases}$$

$$C_3 \begin{cases} x = -(.5 - .22371) = -.27629 \\ y = .5 - .22371 = .27629 \\ z = .5 + .22371 = .72371 \end{cases}$$

Endlich erhält man als Koordinaten des Mittelpunktes der kubischen Zellen, die keine Punkte des fundamentalen Punktsystems enthalten,

$$\begin{array}{llll} \text{für } D_0 & x = y = z = +1 & & \\ D_1 & x = 0; & y = +1; & z = 0 \\ D_2 & x = +1; & y = 0; & z = 0 \\ D_3 & x = 0; & y = 0; & z = 1. \end{array}$$

(C)

Bestimmung der Länge der verschiedenen Kanten der polyedrischen Zelle.

Diese Kanten, für eine einzelne Zelle 30 an Zahl, sind in bezug auf das System von nur viererlei Art.

a) Die Kanten, die die hexagonalen Flächen begrenzen. Es sei erinnert, daß diese Flächen in denjenigen Würfelskeletten gefunden werden, die Punkte des fundamentalen Punktsystems enthalten. Neun derartiger Seiten oder Kanten sind an jeder polyedrischen Zelle vorhanden; sechs von ihnen bilden die Seiten der hexagonalen Fläche anstoßender Zellen.

b) Die Kanten, welche einen auf der trigonalen Achse gelegenen Punkt der Art C mit der nächsten Ecke einer hexagonalen Fläche verbinden. Jede Zelle enthält neun derartige Kanten. Drei von ihnen treffen sich auf den Zellenachsen wie im Punkte C_0, drei weitere verbinden drei Eckpunkte der hexagonalen Fläche mit anderen Punkten der C-Art. Die übrigen drei verbinden Punkte der hexagonalen Fläche der anliegenden Zelle mit Punkten der Art von C.

c) Die Kanten, welche mit irgendeiner trigonalen Achse zusammenfallen und einen Punkt der C-Art mit einem entsprechenden der D-Art verbinden. Davon gibt es für jede Zelle drei.

d) Die Kanten, welche jeden Eckpunkte einer hexagonalen Zwischenfläche mit dem nächsten Zentrum von der Art D verbinden; derartige gibt es für jede Zelle neun. Drei haben je einen Eckpunkt in den abwechselnden Ecken einer Sechseckfläche der gewählten Zelle, und die übrigen sechs sind mit Ecken der hexagonalen Flächen benachbarter Zellen verbunden.

In betreff der Länge der Kanten gilt folgendes:

1. Diejenigen von der Art a).

Die Seite einer hexagonalen Fläche ist gleich der Entfernung des Mittelpunktes von dem Eckpunkte, somit $= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ (wie für den Schnittpunkt A' dargetan wurde) $= \sqrt{(.0955)^2 + (.2500^2) + (.3455)^2} = \sqrt{.191}$ $= .43702$.

2. Diejenigen von der Art b).

Man findet die Kante, welche einen Eckpunkt der hexagonalen Fläche mit einem nächsten Punkt der Art C, z. B. A_1' mit C_0 verbindet, wie folgt:

Die Koordinaten von A_1' sind .9045; .25; .6545,
die von C_0 sind .72371; .72371; .72371.

Somit die Kante $A_1'C_0$

$$= \sqrt{(.9045 - .72371)^2 + (.72371 - .25)^2 + (.72371 - .6545)^2}$$
$$= \sqrt{(.18079)^2 + (.47371)^2 + (.06921)^2} = \sqrt{.032685 + .224401 + .00479}$$
$$= \sqrt{.261476} = .51135.$$

Eine andere derartige Kante, z. B. $B'''C_3$, gibt, nach derselben Weise berechnet, ein identisches Resultat.

3. Diejenigen von der Art c).

Man findet die Länge einer Kante, welche mit einer trigonalen Achse übereinstimmt, also beispielsweise C_0 mit D_0 verbindet, folgendermaßen:

Die Koordinaten von C_0 sind + .72371; + .72371; + .72371,
die von D_0 sind + 1; + 1; + 1.

Somit ist die Kante C_0D_0, welche außerhalb der abgebildeten Zelle liegt,

$$= \sqrt{(1 - .72371)^2 + (1 - .72371)^2 + (1 - .72371)^2} = \sqrt{3(.27629)^2} = .47855.$$

Die Kanten der Art c), welche in der Fig. 10 zur Darstellung kommen, sind C_1D_1, C_2D_2, B_3D_3: sie liefern Resultate, welche mit dem soeben für C_0D_0 erhaltenen identisch sind.

4. Diejenigen von der Art d).

Man findet die Länge einer Kante, welche einen Eckpunkt der hexagonalen Fläche mit einem Punkt D verbindet, beispielsweise $A'D_3$ wie folgt:

Die Koordinaten von A' sind $-.0955$; $-.2500$; 3455,
die von D_3 sind 0; 0; 1.

Somit ist die Kante $A'D_3$

$$= \sqrt{(.0955)^2 + (.2500)^2 + (1 - .3455)^2} = \sqrt{.00912 + .06250 + .42837}$$
$$= \sqrt{.5} = .707107.$$

Die in der Figur dargestellten Kanten von der Art d) sind $A'D_3$, $A''D_1$, $A'''D_2$.

(D)

Konstruktion der Umrisse der Polyederflächen einer Zelle.

Sie ist durch Teilung der Flächen in Dreiecke möglich. Die Dreieckseiten, die nicht Kanten sind, sind Diagonalen der Polygone; ihre Länge läßt sich in gleicher Weise konstruieren wie die der Zellkanten. Es sind sieben Serien dieser Geraden. Beispiele für jede Serie sind die folgenden:
$A'C_3$, $B'''D_2$, $A'B_1'''$, $A'C_2$, C_2D_3, $B''D_3$, $B''B_1'''$ (Fig. 9).

Fig. 9 a.

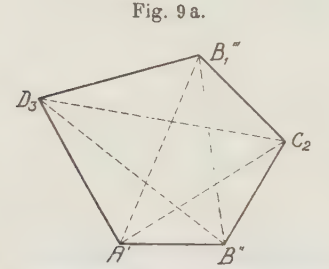
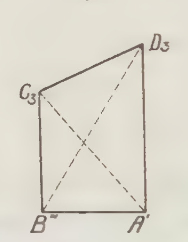


Fig. 9 b.



Drei von diesen in Verbindung mit den Kantenlängen genügen zur Vergewisserung über die Form der unregelmäßigen Flächen, aber es ist im Auge zu behalten, daß eine Fläche eines gewissen Umrisses und einer gewissen Lage verschiedene Beziehung zu den zwei enantiomorphen Formen von Zellen hat, zwischen denen sie gefunden wird.

Wie bereits betont, gibt es nur drei Serien von Flächen, eine hexagonale, eine quadrilaterale und eine fünfseitige. Alle sieben Serien von Flächendiagonalen sollen hier zur Probe der Berechnung behandelt werden.

Zur Konstruktion von $A'C_3$.

Die Koordinaten von A' sind $-.0955$; $-.2500$; $.3455$,
die von C_3 sind $-.27629$; $+.27629$; $.72371$.

Somit $A'C_3$

$$= \sqrt{(.27629 - .0955)^2 + (.2500 + .27629)^2 + (.72371 - .3455)^2}$$
$$= \sqrt{(.18079)^2 + (.52629)^2 + (.37821)^2} = \sqrt{.032685 + .27698 + .143042}$$
$$= \sqrt{.452707} = .67283.$$

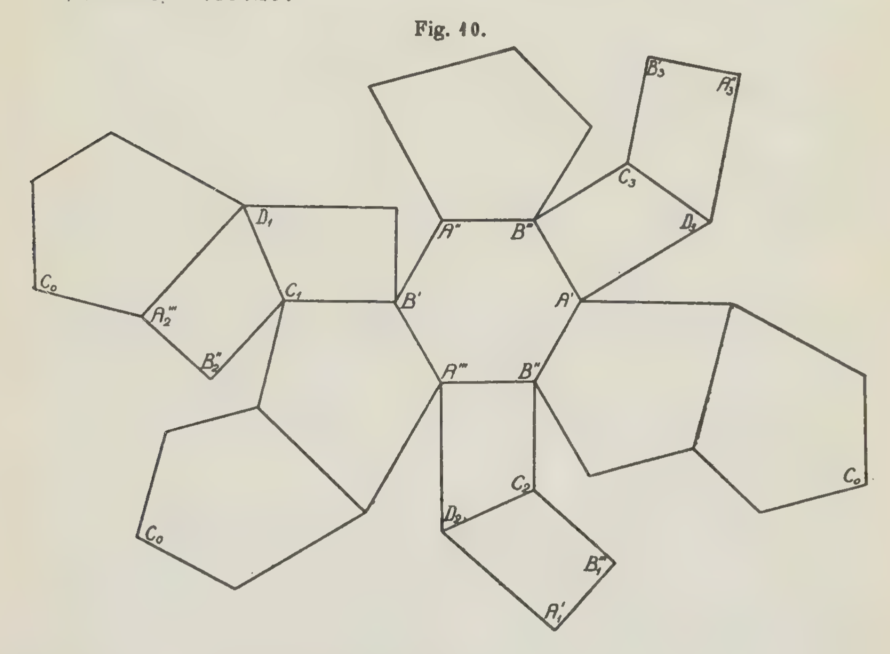
Zur Konstruktion von $B'''D_3$.

Die Koordinaten von B''' sind $-.3455$; $-.0955$; $.25$,
die von D_3 sind 0; 0; $+1$.

Somit ist $B'''D_3$

$$= \sqrt{(.3455)^2 + (-.0955)^2 + (1 - .25)^2} = \sqrt{.11937 + .00912 + .56250}$$
$$= \sqrt{.69099} = .83126.$$

Fig. 10.



Zur Konstruktion von $A'B_1'''$.

Die Koordinaten von A' sind $-.0955$; $-.2500$; $.3455$,
die von B_1''' sind $+.6545$; $-.0955$; $.7500$.

Somit ist $A'B_1'''$

$$= \sqrt{(.0955 + .6545)^2 + (.2500 - .0955)^2 + (.7500 - .3455)^2}$$
$$= \sqrt{(.7500)^2 + (.1545)^2 + (.4045)^2} = \sqrt{.5625 + .02387 + .16362}$$
$$= \sqrt{.7500} = .86602.$$

Zur Konstruktion von $A'C_2$.

Die Koordinaten von A' sind $-.0955$; $-.2500$; $.3455$,
die von C_2 sind $+.72371$; $-.27629$; $.27629$.

Somit ist $A'C_2$

$$= \sqrt{(.0955 + .72371)^2 + (.27629 - .2500)^2 + (.3455 - .27629)^2}$$
$$= \sqrt{(.81921)^2 + (.02629)^2 + (.06921)^2} = \sqrt{.67111 + .00069 + .00479}$$
$$= \sqrt{.67659} = .82255.$$

Zur Konstruktion von $C_2 D_3$.

Die Koordinaten von C_2 sind $+.72371$; $-.27629$; $.27629$,
die von D_3 sind 0; 0; 1.

Somit ist $C_2 D_3$

$$= \sqrt{(.72371)^2 + (.27629)^2 + (.72371)^2} = \sqrt{2(.52375) + .076336}$$
$$= \sqrt{1.123836} = 1.0601 .$$

Zur Konstruktion von $B'' D_3$.

Die Koordinaten von B'' sind $+.2500$; $-.3455$; $.0955$,
die von D_3 sind 0; 0; 1.

Somit ist $B'' D_3$

$$= \sqrt{(.2500)^2 + (.3455)^2 + (.9045)^2} = \sqrt{.06250 + .11937 + .81812} = \sqrt{1} = 1.$$

Schließlich zur Konstruktion von $B'' B_1'''$.

Die Koordinaten von B'' sind $+.2500$; $-.3455$; $.0955$,
die von B_1''' sind $+.6545$; $-.0955$; $.7500$.

Somit ist $B'' B_1'''$

$$= \sqrt{(.4045)^2 + (.2500)^2 + (.6545)^2} = \sqrt{.16362 + .06250 + .42837}$$
$$= \sqrt{.65449} = .8090 .$$

(E)

Endlich betreffs der Konstruktion eines Netzes.

Fig. 9 zeigt die drei Arten von Zellflächen, wie sie vorhin abgeleitet wurden, und Fig. 10 ist ein Plan der relativen Lage der 13 Flächen einer einzelnen Zelle, wie er sich darstellt, wenn die Flächenkanten als Scharniere dienen, um welche die Flächen gedreht würden, so daß sie in eine Ebene zu liegen kommen.

Das Modell einer Zelle kann dargestellt werden, indem dieses Ebenendiagramm auf ein Stück Karton übertragen wird unter Einzeichnung aller Grenzlinien wie in Fig. 10. Das Karton wird dann längs den Linien halb durchschnitten und die Polygone so zusammengefaltet, daß Linien, welche dieselbe Kante darstellen, zusammenfallen. Es sind Ränder freizulassen, mit denen entsprechende Flächen aneinander festgemacht werden können. Fig. 3 zeigt die Zellen der zwei enantiomorphen Formen. Dasselbe Netz dient für beide enantiomorphe Formen, wenn die Zeichnung des Diagrammes auf der Rückseite sichtbar ist; dann ist dieselbe Methode, die für eine Form auf der Vorderseite angewendet wurde, für die andere mittels der Rückseite verwendbar. Dieses Vorgehen bedingt, daß beide Formen spiegelbildlich gleich sind.

Das Aneinanderpassen einer Anzahl Zellen so, daß keine Zwischenräume gelassen werden, ist einfach, wenn zuerst je zwei Zellen mit ihren

hexagonalen Flächen zusammengebracht werden; für jedes Paar werden spiegelbildlich gleiche Zellen gewählt, die dann durch Zentrosymmetrie, nicht aber durch eine Spiegelebene miteinander verbunden sind.

Der Autor hat die Aufmerksamkeit gelenkt auf eine Anwendung dieser hier beschriebenen Raumeinteilung für eine Kristallart. (Proc. Roy. Soc., A, Vol. 91, 1914.) Die Anwendung kann als eine Weiterführung der Methoden graphischer Darstellung von Formeln, wie sie von organischen Chemikern angewandt wird, angesehen werden so, wie sie für Zwecke der Darstellung der Kristallstruktur in Frage kommen. Die folgenden Vergleichspunkte ergeben sich zwischen der künstlichen, soeben hier beschriebenen Struktur und den Eigenschaften von KCl-Kristallen.

I. Die Ähnlichkeit in bezug auf Form und Zahl der zwei enantiomorphen Zellreihen ermöglicht die Darstellung sowohl der Zahl wie der Valenz der Atome K und Cl.

II. Die Zellen bilden Paare; die enantiomorphen Individuen eines Paares sind innig und in besonderer Weise miteinander assoziiert. Ein enger Zusammenhang zweier Atome einer jeden Art zur Bildung eines Moleküls läßt sich so veranschaulichen.

III. Die Entfernungen der in ein- und demselben Würfelskelett gefundenen Punkte von dem Mittelpunkt ist gleich. Die Molekularzentren werden durch die Zentren der Hälfte der skelettierten Würfel dargestellt, die so ausgewählt sind, daß sie sich an Kanten berühren. Das ist das von Bragg bezeichnete Verhalten der Molekülzentren.

Das künstliche System stellt indessen (sofern die Einordnung der gleichen Atomart durchwegs die gleiche ist) eine niedrigere Symmetrieklasse dar, als sie für den Kristall angegeben wird, nämlich tetartoedrisch statt hemiedrisch. Diese Unstimmigkeit kann inniger Zwillingsbildung zugeschrieben werden, die fähig wäre, die höhere Symmetrieklasse mimetisch vorzutäuschen.

Das Vorstehende ist ein spezieller Fall einer unendlichen Serie von Raumeinteilung, von der jede auf ein bestimmtes reguläres Punktsystem basiert, derart, daß die Punkte in Paaren auftreten. Und je zwei individuelle Punkte liegen in einer kubischen Zelle, die einer Hälfte des Systems kubischer Zellen angehört, so daß sich alle zugehörigen Zellen an Kanten berühren. Die Punkte liegen auch auf derselben trigonalen Achse gleichweit vom Zellenzentrum. Die Bedingung für die Gleichheit der Verbindungslinien, die in verschiedenem Verhältnis zum System stehen, welche den oben behandelten Spezialfall auszeichnet, ist in den anderen Einteilungen ausgelassen worden.

Es ist von Interesse, die Endfälle zu betrachten, zwischen denen die unendliche, soeben genannte Serie liegt.

a) Der eine Fall ist der, daß die zwei Punkte jedes Paares genau auf die gegenüberliegenden Ecken der kubischen Zelle fallen, in der keine weiteren sich schneidenden trigonalen Achsen liegen. Das abgeleitete Punktsystem ist ein kubisches Raumgitter, und die Raumteilung wird zu einem regulären System kubischer Zellen.

Werden, wie in dem oben erwähnten Beispiel, Ebenen, die senkrecht zu den trigonalen Achsen stehen und die Geraden zwischen den Punkten eines Paares halbieren, zu den übrigen Halbierungsebenen hinzugefügt, so wird jede kubische Zelle derart halbiert, daß eine hexagonale Zwischenebene entsteht, senkrecht zur gewählten trigonalen Achse; die zwei Hälften der Zelle werden enantiomorph spiegelbildlich gleich sein.

b) Der zweite Fall besteht darin, daß die zwei Punkte jedes Paares in dem Zentrum einer kubischen Zelle des eben erwähnten halben Systems zusammenfallen, dadurch ein flächenzentriertes kubisches Gitter bildend. Die hexagonalen Flächen werden auf Null reduziert und verschwinden, die Zellen stellen Rhombendodekaeder dar.

Alle Glieder der unendlichen Reihe, ausgenommen die zwei erwähnten Grenzfälle, besitzen hemiedrische kubische Symmetrie derselben Klasse.

XXXII. Über feinbauliche Versuche zur Konstruktion des Natriumhydrofluorids unter Verwendung der Atombereiche und über die röntgenographische Erforschung dieser Verbindung.

Von

F. Rinne, H. Hentschel und J. Leonhardt in Leipzig.

(Mit 10 Textfiguren.)

I.

Unter dem Ausdruck »Atombereich« soll hier nicht die Körperlichkeit der Atome, also nicht der Raum, der durch ihre äußersten Elektronenbahnen umgrenzt wird, verstanden sein, im Grundsatz vielmehr der Bezirk, den das Atom für das System seiner Bauteile und um sich herum gewissermaßen kinetisch erkämpft, also für sich in Anspruch nimmt und nach Möglichkeit von Eindringlingen freihält. Welches Verhältnis zwischen der Körperlichkeit des Atoms und seinem Hofe besteht, kommt hier nicht in Frage.

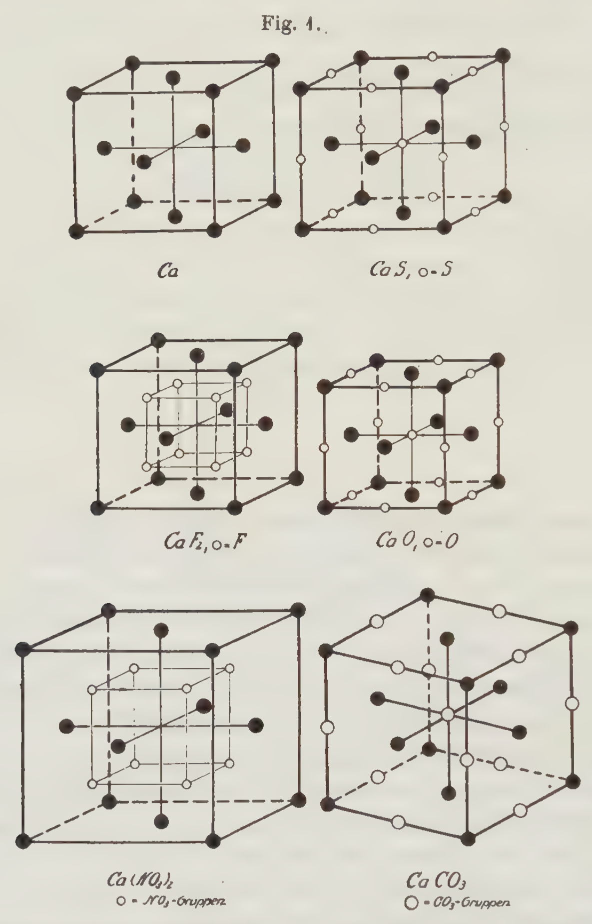
Die übliche kugelförmige Zeichnung der Atombereiche kann nur als Annäherungsform gelten. In Ansehung des richtungsungleichen Aufbaues der Atome aus Kern und negativen Elektronen, sowie der ausgesprochenen Lokalisierung der Valenzbetätigung am Atom, muß für letzteres und auch für die in Rede stehenden Bereiche eine anisotrope Gestaltung angenommen werden. Außer der kugeligen Annäherungsform wird man also beispielsweise auch Rotationsellipsoide und dreiachsige Ellipsoide bei feinbaulichen Kristallkonstruktionen verwenden können, wiederum aber in der Vorstellung, daß es sich dabei gleichfalls nur um vereinfachte Anpassungsformen an in Wirklichkeit wohl sehr verwickelte Ausgestaltungen handelt.

Die Größe der Atombereiche, auch derselben Atomsorte, wechselt naturgemäß mit den physikalischen und chemischen Umständen des Feinbaugebildes. Temperatur, die Umstände elektrischer Neutralität bzw. ionistischen

Charakters sowie die jeweilige stoffliche nachbarliche Umgebung sind von Einfluß darauf.

In die Richtung weist schon der Vergleich kristallographischer Feinbauten, denen eine Atomsorte in gleicher Gruppierung gemeinsam ist, während im übrigen Insassen fehlen bzw. wechseln. Auf ein »Durchgehen« von Konstruktionen unter Abänderung der Baumaße ist vom zuerstgenannten

Fig. 1.



Vergleich der Zellendimensionen von *Ca*, *CaS*, CaF_2, *CaO*, $Ca(NO_3)_2$, $CaCO_3$.

Verfasser verschiedentlich hingewiesen, wie auch von Hull. Der Bautypus eines flächenzentrierten Würfels kehrt z. B. wieder beim Elementarkörper des Metalles Calcium, seines Sulfides, Fluorides, Oxydes, Nitrates, sowie, trigonal deformiert, im Carbonat des Kalkspats. Beim Vergleich der Zellen in Fig. 1 erkennt man, daß die Kantenlänge $a = 5{,}56 \cdot 10^{-8}$ cm des reinen Calciummetallbaues durch den Einsatz von Schwefel in das Calciumgebäude

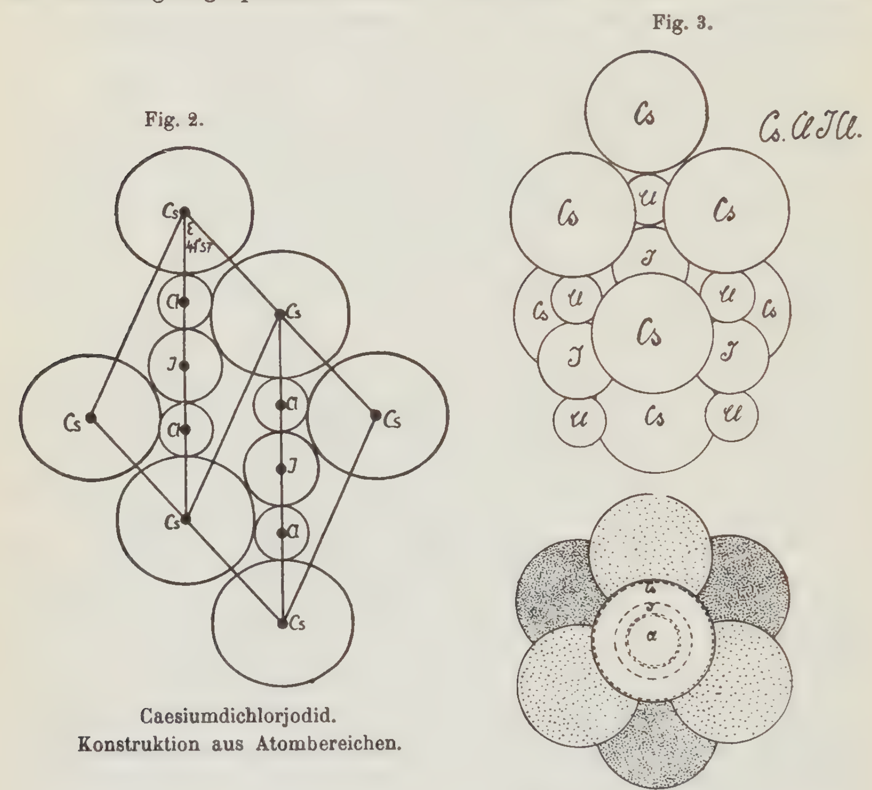
kaum verändert wird; es ist a für $CaS = 5{,}55 \cdot 10^{-8}$ cm. Eingebautes Fluor zieht hingegen das Calciumgerüst auf $a = 5{,}47 \cdot 10^{-8}$ cm und eingefügter Sauerstoff auf $4{,}77 \cdot 10^{-8}$ cm zusammen, hingegen weitet es der Umbau in $Ca(NO_3)_2$ auf $a = 7{,}60 \cdot 10^{-8}$ cm, während CO_3 die Symmetrie ins Trigonale erniedrigt und den Wert a der Zelle auf $6{,}36 \cdot 10^{-8}$ cm bringt. Es vollziehen sich also sowohl Verengungen als auch Ausweitungen des Ca-Stammbaues bei seiner Ausstattung mit anderen Stoffen.

Sei im selben Sinne noch der Kupfer- und Silberbaue gedacht. Der wie beim Calcium flächenzentrierte Würfel des Kupfers mit $a = 3{,}61$ Å wird unter Verbleib seiner allgemeinen Bauart durch eingesetztes Cl auf $a = 5{,}49$, durch Br auf 5,82, durch J auf 6,10 Å gebracht, während er beim Cu_2O 4,29 Å ist, beim CuO unter Übergang in triklines Parallelepiped die Maße $a = 3{,}74$, $b = c = 4{,}67$ Å aufweist. Der flächenzentrierte Silberbau mit $a = 4{,}11$ Å weitet sich beim Ag_2O auf 4,70, beim $AgCl$ auf 5,56, beim $AgBr$ auf 5,78, beim AgJ auf 6,53 Å. Alles das kann sich nicht unter wirklicher Konstanz der Atombereiche vollziehen. Dennoch ist es möglich, die aus den Grundtypen von W. L. Bragg, P. Niggli, F. Rinne, E. Schiebold u. a. abgeleiteten Maße zur feinbaulich voraussagenden Konstruktion von noch unbekannten Gliedern einer im allgemeinen Bautypus erforschten Reihe zu benutzen. Bei Schlüssen von Gliedern einer Baureihe auf die einer anderen ist natürlich die Aussicht auf Erfolg geringer.

So war es möglich, z. B. die Maße des $RbCl$-Elementarkörpers schon vor der röntgenographischen Experimentalerkenntnis genau aufzustellen. Im selben Sinne sei hier, mit einer immerhin etwas gewagteren Extrapolation, in der Reihe $d_{Mg^{++}} = 2{,}99$; $d_{Ca^{++}} = 3{,}51$; $d_{Sr^{++}} = 3{,}96$; $d_{Ba^{++}} = 4{,}36$ der Atombereich des Radiumions zu $d_{Ra^{++}} = 4{,}90$ Å und (bei $d_{O^{--}} = 1{,}26$ Å) die Kantenlänge des Elementarwürfels vom RaO zu 6,16 Å in Erwartung röntgenographischer Bestätigung vorausgesagt. Daß selbst Konstruktionen von Kristallbauten verwickelter Art, wie die vom trigonalen Caesiumdichlorjodid, unter Verwendung der aus anderen Bauten abgeleiteten Atombereiche, im Einklang mit röntgenographischen Erkundungen vollzogen werden können, hat der eine von uns bereits vermerkt[1]). Zum Vergleich mit dem alsbald zu erörternden Natriumhydrofluorid sei darauf verwiesen, daß $CsClJCl$ sich in seinem eckenbesetzten monomolekularen Strukturrhomboeder $\{02\bar{2}1\} = \{11\bar{1}\}$ mit dem Normalenwinkel der Polflächen $104°22'$ und entsprechendem α-Winkel der Polkanten $= 70°45'$, sowie der Kantenneigung des Rhomboeders zur c-Achse $\varepsilon = 41°57'$ aus den Atombereichen von Caesium ($d = 5{,}04$), Chlor ($d = 2{,}12$) und Jod ($d = 2{,}93$ Å) im Sinne dichter Packung mit guter Annäherung an die kristallographischen Maße konstruieren läßt. Das Ergebnis steht im Einklang mit der röntgenographischen Erfahrung Wyckoffs

1) F. Rinne, Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 100, S. 408, 1922.

und einer Nigglischen Umdeutung. Reiht man also die kugeligen Atombereiche von *Cs*, *Cl*, *J*, *Cl*, *Cs* als Perlschnur in Richtung der kristallographischen Hauptachse aneinander, so erhält man die Länge $2{,}52 + 2{,}12 + 2{,}93 + 2{,}12 + 2{,}52 = 12{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm, in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Zahlen. Eine parallele trigyrische Bündelung



Caesiumdichlorjodid.
Konstruktion aus Atombereichen.

Struktur des Caesiumdichlorjodids.
Ansicht. Grundriß.

dieser Atombereichsreihen in der Weise, daß sich *Cs* einerseits mit *Cl* und *J* anderseits berührt, liefert die kristallographisch an dem Salz beobachteten Winkel des Rhomboeders in guter Annäherung. Bei geringfügiger rotationsellipsoidischer Umformung der *Cs*-Atombereiche nach Art der Fig. 2 erzielt man sogar vollkommene Übereinstimmung mit dem kristallographischen Befund.

II.

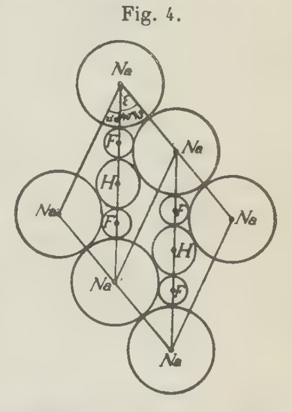
Das trigonale Natriumhydrofluorid mit einer Rhomboederpolkante von $105°24'$, $\alpha = 68°48'$, $\varepsilon = 40°43'$[1]) steht mit dem *CsClJCl* in der ein-

1) Berechnet aus dem von Marignac (Ann. des Mines, 12, 18, 1857) gemessenen Zwillingswinkel der Rhomboederflächen $= 46°34'$.

fachen Beziehung, daß bei ersterem $a:c = 1:2{,}0125$, bei letzterem $a:2c = 1:1{,}9272$ ist, d. h. das kristallographisch beobachtete Rhomboeder des Natriumhydrofluorids entspricht dem Strukturrhomboeder $\{02\bar{2}1\} = \{11\bar{1}\}$ des *Cs*-Salzes.

Es erscheint nun von Interesse, daß man für *NaFHF* bei einem feinbaulichen Konstruktionsverfahren entsprechend dem beim *CsClJCl* ausgeübten zu einer Kristallgestaltung gelangt, die den charakteristischen Winkelwert $\varepsilon = 40^\circ 43'$ (somit auch die übrigen oben angeführten Werte) ergibt. Um einer dabei auftretenden, nicht rhomboedermäßigen Verzerrung zu entgehen, sei hier diesem Umstande durch rotationsellipsoidische Gestaltung des Wasserstoffatombereiches Rechnung getragen (Fig. 4).

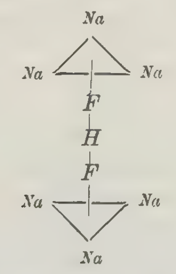
Fig. 4.



Natriumhydrofluorid. Konstruktion aus Atombereichen in Analogie zu *CsClJCl*.

Die röntgenographische Untersuchung des Salzes ergab, daß in ihm indes eine andere, der zunächst vorausgesetzten sehr verwandte und feinbaulich gleichfalls naheliegende Konstruktion vorliegt. Es bestätigt sich also auch hier die Erfahrung, daß Natriumverbindungen wohl eine kristallographische Verwandtschaft zu denen der sonstigen Alkalimetalle zeigen, aber doch hierbei ihre Besonderheiten aufweisen.

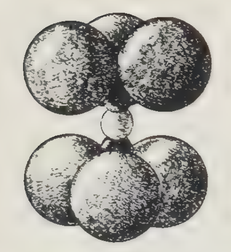
Um das Ergebnis der röntgenographischen Berechnung, der sich besonders H. Hentschel und J. Leonhardt gewidmet haben, hinsichtlich des zu erörternden Bauschemas vorwegzunehmen, sei folgendes vermerkt. Das *NaFHF* wird gebildet aus Ebenenscharen, die zur *c*-Achse normal verlaufen, und zwar in der Art, daß die Natriumionen in ihrer Ebene in dichter Packung geordnet und gewissermaßen durch Perlschnüre von vertikal gereihten $\begin{matrix}F\\H\\F\end{matrix}$ verbunden sind. Die oberen und unteren Fluorionen dieser Reihen haften an den Nabelpunkten der sich trigyrisch berührenden Natriumionen (Fig. 5). Als stereochemisches Motiv kann man also die Formel



aufstellen, die sich im kristallographischen Rhythmus fortsetzt.

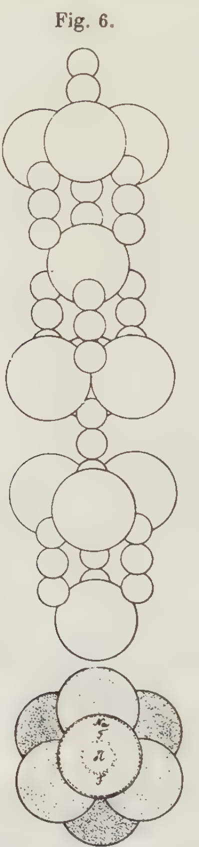
Bemerkenswert ist, daß für den Wasserstoff, der hier positiv ionistisch, d. h. als Atomkern aufzufassen ist, bei einem Bereiche des Fluor, wie er sich aus der Konstruktion als $d_{F^-} = 1{,}19$ Å ergab, nur ein ungewöhnlich kleiner Raum mit $d_{H^+} = 1{,}19$ A verbleibt. Es ist insbesondere durch die Untersuchungen von G. Aminoff und L. Vegard auch bei anderen Stoffen herausgetreten, daß dies Element in seiner Raumbeanspruchung verhältnismäßig stark wechselt. Seine besondere Bauart macht dies wohl verständlich.

Fig. 5.



Stereochemisches Baumotiv des Natriumhydrofluorids.

Fig. 6.



Kristallstruktur des Natriumhydrofluorids. Ansicht und Grundriß.

Hinsichtlich der Valenztensoren im *NaFHF* erscheint bemerkenswert die Aufteilung der Wasserstoffwertigkeit gegen Fluor in $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, die des Fluors gegen Wasserstoff und Natrium in $\frac{1}{2} + 3 \cdot \frac{1}{6} = 1$ und schließlich die des Natriums gegen Fluor in $6 \cdot \frac{1}{6} = 1$. Zudem ordnen sich diese $\frac{1}{6}$-Valenztensoren des Natriums fast rechtwinklig zueinander (vgl. das zweitobere Natrium in Fig. 6), was an einen im *NaFHF* versteckten Bau des freien *NaF* erinnert.

III.

Die Beziehungen der Bauarten des *CsClJCl* und des *NaFHF* liegen im folgenden. Die jeweils monomolekularen eckenbesetzten trigonalen Elementarzellen stehen zueinander im Verhältnis zweier Rhomboeder, von denen das des Natriumsalzes durch das der Caesiumverbindung in seinen Kanten gerade abgestumpft wird, d. h. sie verhalten sich wie $\{02\bar{2}1\} = \{11\bar{1}\}$ zu $\{10\bar{1}1\} = \{100\}$[1]. Stereochemisch läßt sich dieser Umstand so auffassen, daß beim Natriumsalz die Natriumionen vom Fluor (seinem Nachbar im periodischen System jenseits des Edelgases Neon) dicht aneinandergezogen und zur Berührung mit diesem Halogen, aber nicht mit dem Wasserstoff gebracht sind. Beim *CsClJCl* ist ein Kontakt der Caesiumionen sowohl mit Chlor als auch mit Jod vollzogen (Fig. 2 und 3, S. 632). Dadurch kommt beim Caesiumsalz eine bedeutende Kontraktion in Richtung der Hauptbauachse und eine solche Weitung in den Ebenen des *Cs* zustande, daß die Bereiche des letzteren sich (im Gegensatz zu denen des *Na* im andern Salze) nicht mehr berühren.

Beide Strukturrhomboeder, das des *CsClJCl* und des *NaFHF*, kann man in auch sonst üblicher Weise als deformierte Würfel auffassen und in dem Gedankengange in Beziehung zu den Stammbaumetallen, also den isometrischen *Cs* und *Na* bringen. Man schreibt letzterem einen körperzentrierten Elementarwürfel zu. Ersetzt man in ihm das zentrale Alkaliatom durch die in sich linear zentrosymmetrisch gereihte Baugruppe *ClJCl* bzw. *FHF*, und zwar unter Einführung der Atomschnur in Richtung einer Körperdiagonale des Würfels, so gelangt man in einfachster Weise zur Struktur des *CsClJCl* bzw. *NaFHF* durch Deformation der Wirtsgestalt zum Rhomboeder (Fig. 8).

In 10^{-8} cm-Maß ausgedrückt stellen sich diese Verhältnisse folgendermaßen dar:

	Würfel- bzw. Rhomb. Kante	*c*-Achse	*a*-Achse	Volumen des El. Körpers in 10^{-24} ccm	Achsenverh. $a:c$
Caesium	6,20	10,74	8,77	238,4	1 : 1,2248
Caesiumdichlorjodid	5,47	12,2	6,33	90,07	1 : 1,9274
Natrium.	4,30	7,45	6,08	79,51	1 : 1,2248
Natriumhydrofluorid	5,17	14,27	3,51	50,85	1 : 4,064

---

1) Diese Verdoppelung der *c*-Achsenlänge erinnert an das verwandtschaftliche Verhältnis von Augit und Hornblende, bei denen sich, wie bekannt, Entsprechendes im kristallographischen Großbau bezüglich der Achse *b* einstellt.

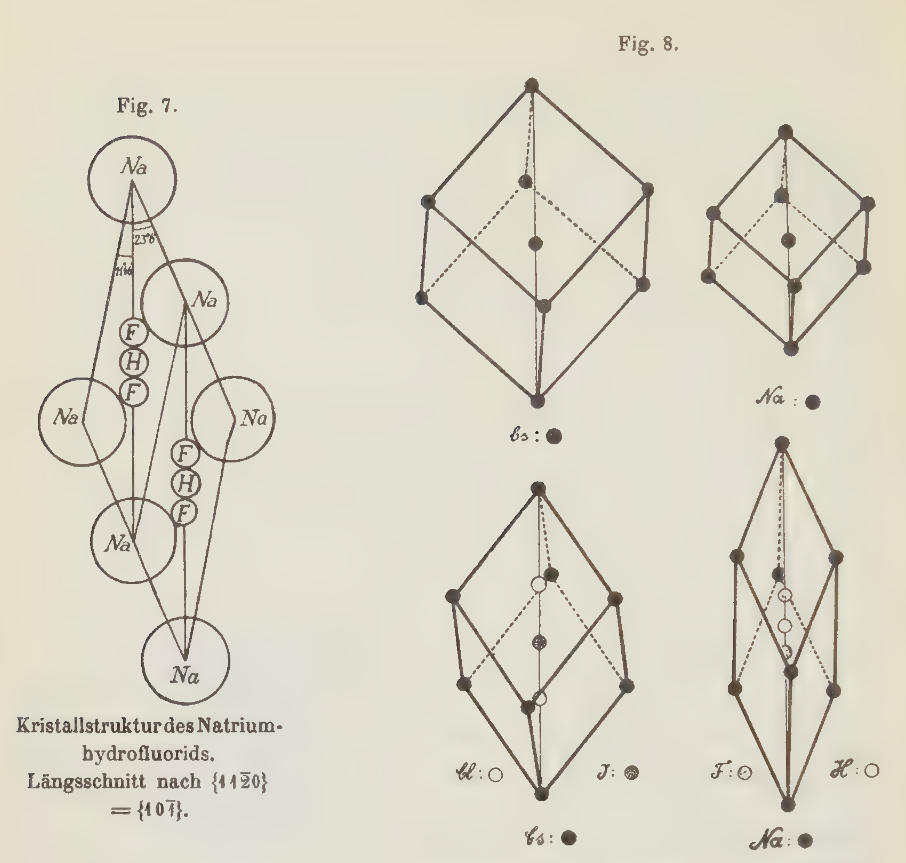


Fig. 7. Kristallstruktur des Natriumhydrofluorids. Längsschnitt nach $\{11\bar{2}0\} = \{10\bar{1}\}$.

Fig. 8. Beziehungen der Strukturen *Cs* und *Cs.ClJCl* bzw. *Na* und *Na.FHF*.

IV.

Bezüglich der röntgenographischen Untersuchung des Natriumhydrofluorids seien hier einige nähere Angaben gemacht. Das verwandte weiße feine Pulver, das unter dem Mikroskop perlschnurartig nach Achse c gereihte kleine Rhomboeder mit Zwillingskontakt nach $\{111\}$ zeigte, wurde nach der Debye-Scherrer-Methode untersucht. Es lag dafür ein von Dr. Wever-Düsseldorf zur Verfügung gestellter Film und zum Vergleich eine von uns im Leipziger Mineralogischen Institut gemachte Aufnahme vor. Bei ersterem war eine Eisen-, bei letzterer eine Kupferantikathode benutzt. Die Fig. 9 bezieht sich auf das erstgenannte Photogramm. Eine zunächst auftretende Schwierigkeit wurde in der Erkenntnis beseitigt, daß eine Doppelaufnahme, nämlich von *NaFHF* und von *NaF* vorlag. Das Natriumfluorid hatte sich durch Zersetzung des Hydrofluorids beim Liegen in der wasserdampfhaltigen Luft in nicht geringer Menge (etwa 10%) gebildet, falls es nicht schon bei der ursprünglichen Kristallisation des Präparats eingeschlossen wurde. Auf dem Film machten sich daher seine Linien neben und zum Teil auf denen des *NaFHF* geltend. Da die Struktur des *NaF* bekannt ist, so konnte sein Spektrum vom gesamten abgezogen werden. Die Deutung des Films gelang nun glatt mit Ausnahme nur einer

Linie (Nr. 28, die als β-Linie allein nicht gedeutet werden kann). Fig. 9 gibt die Indizesergebnisse graphisch wieder, die Tabelle vorher auch die Einzelheiten hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse, der Größen $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (korrigiert auf Oberflächenreflexion), sowie der nämlichen Werte auf Grund der gefundenen Konstanten der quadratischen Form. Die Indizes beziehen sich auf das kristallographische Rhomboeder $\{02\bar{2}1\} = \{11\bar{1}\}$, das der Figur und der Tabelle als $\{10\bar{1}1\} = \{100\}$ zugrundegelegt ist. Es besitzt den kristallographischen Daten zufolge den Polkantenwinkel $\alpha = 40^\circ\, 2'$. Die mit * versehenen Flächen rühren von den β-Linien her, die zur Berechnung nicht herangezogen wurden. Von den 10 Schwärzungsstufen bedeutet 1 das Maximum. In der Fig. 9 sind je 2 Stufen zusammengefaßt.

Tabelle.

Laufende Nummer	Index		Int.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	
	trig.	isom.			trig.	isom.
1	111	—	8	0.045	0.044	—
2	110*	—	6	.104	—	—
3	100	—	9	.112	.113	—
4	110	—	2	.127	.128	—
5	—	200*	6	.146	—	—
6	—	200	2	.177	—	0.177
7	221*	—	7	.189	—	—
8	221	—	3	.232	.231	—
9	1$\bar{1}$0*	—	8	.260	—	—
10	322*	220*	7	.290	—	—
11	1$\bar{1}$0	—	4	.317	.324	—
12	322	220	1	.352	.349	.354
13	210	—	10	.372	.368	—
14	200	—	6	.441	.451	—
15	—	311	9	.486	—	.486
16	—	222	6	.526	—	.530
17	311	—	6	.545	.555	—
18	433	—	8	.595	.599	—
19	331	—	7	.666	.672	—
20	320*	420*	7	.700	—	—
21	—	400	7	.710	—	.708
22	422	—	6	.745	.746	—
23	21$\bar{1}$	—	10	.777	.775	—
24	310	—	10	.832	.834	—
25	—	331	6	.849	—	.840
26	320	420, 422*	3	.872	.878	.884
27	442	—	9	.918	.923	—
28	543*	—	7	.934	—	—

Für die α-Linien fand sich bezüglich des *NaFHF* die quadratische Form

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}1128\,(h^2 + k^2 + l^2) - 0{,}0981\,(hk + kl + lh).$$

Die Konstanten des Gitters berechnen sich auf Grund der Beziehungen

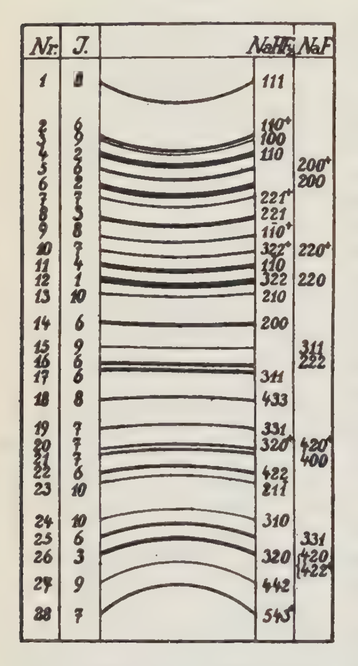
$$\operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2} = 1 + \frac{2 k_{23}}{k_{11}}$$

und

$$a = \frac{\cos \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{k_{11} \cdot \sin \frac{\alpha}{2} \cdot \sin \frac{3\alpha}{2}}}.$$

Danach ist $a = (5{,}17 \pm 0{,}05)$ Å und $\alpha = 39^\circ 44' \pm 30'$.

Fig. 9.



Debye-Scherrer-Diagramm des Natriumhydrofluorids und Natriumfluorids.

Eine Bestimmung des spezifischen Gewichts des angewandten Materials lieferte $G = 2{,}09$. Zufolge der Verunreinigung durch *NaF* ist diese Zahl für *NaFHF* zu hoch. Für die Bestimmung der Zahl n der Moleküle im Elementarrhomboeder reicht der Wert aber völlig aus[1]. Man findet $n = \frac{V \cdot G}{M \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}} = 1{,}04$ entsprechend $n = 1$.

Für den Fall einer rhomboedrischen Translationsgruppe und der Reflexion von $\{111\}$ in erster Ordnung kommen als Raumgruppen in Betracht $\mathfrak{C}_3^4$; $\mathfrak{C}_{3v}^5$; $\mathfrak{C}_{3i}^2$; $\mathfrak{D}_3^7$; $\mathfrak{D}_{3d}^5$. Gegen $\mathfrak{C}_3^4$ spricht der rhomboedrische Kristallhabitus und gleichwie gegen $\mathfrak{C}_{3v}^5$ der Mangel einer für die zwei F benötigten zweizähligen Punktlage. Da für *NaFHF* nur spezielle Atomlagen in Betracht kommen, kann mangels kristallographischer Anhaltspunkte zwischen den drei restlichen Raumgruppen nicht endgültig gewählt werden. Für die Parameter von *Na*, *H* und *F* ist das im übrigen ohne Belang.

Im obigen Sinne wurden das Natrium an den Ecken und der Wasserstoff in der Mitte des Elementarrhomboeders untergebracht. Die Stellung der F-Atome auf der Trigyre ließ sich durch Vergleich der gemessenen mit den berechneten Intensitäten der Filmlinien bzw. auf Grund ihres Ausfallens mit Hilfe des Strukturfaktors berechnen. Bei Berücksichtigung der Atombereiche war zu erwarten, daß der unbekannte Parameter p für die beiden Fluoratome zwischen 0,12 bis 0,28 oder 0,40 bis 0,45 liegen würde.

Für die Intensität wurde angenommen

$$J \sim (1 + \cos^2 \vartheta)\, \frac{\nu}{H^2} \cdot S^2$$

mit ν = Zähligkeit, H^2 = Lorentzfaktor, S = Strukturfaktor.

$$S = \sum A_n e^{2\pi i (a_n h + b_n k + c_n l)}$$

---

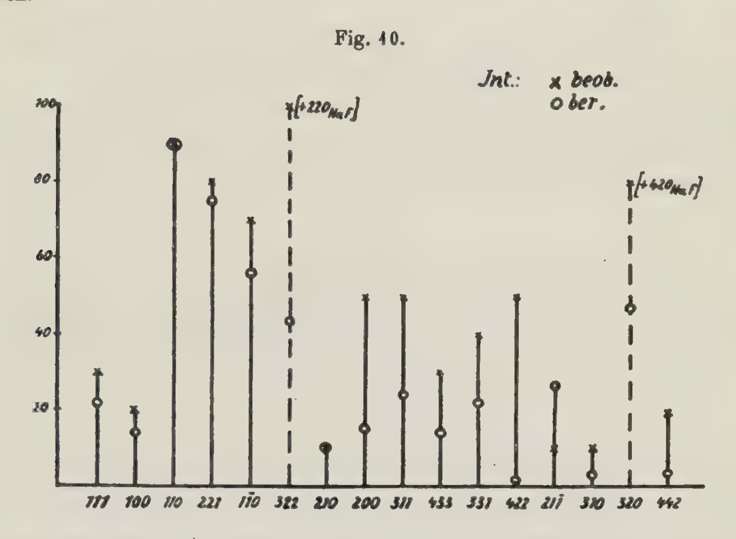
[1]) Für $n = 1{,}00$ ergibt sich $G = 2{,}00$.

mit A_n = Elektronenzahl (bei Annahme von Ionen) des Elementes n und a_n, b_n, c_n dessen Koordinaten. Infolge der Bedingung des Symmetriezentrums fallen für den Strukturfaktor als einer Summe von cos- und sin-Gliedern letztere aus. Es ergibt sich dann die Form

$$S = 10 + 20 \cos 2\pi p(h + k + l).$$

Durch graphische Darstellung der Berechnung von J für die oben angegebenen Intervalle ließ sich bei Vergleich der gemessenen und berechneten Intensitäten $p = 0,41$ bis $0,42$ feststellen.

Fig. 10.



Vergleich der beobachteten und berechneten Intensitäten für $p = \frac{5}{12}$.

Die Einengung der p-Werte wurde somit auf ungefähr 1% Genauigkeit durchgeführt. Im besonderen sei noch folgendes vermerkt. Da sich sonst starke Unstimmigkeiten zwischen den berechneten und den beobachteten Intensitäten ergeben würden, kommen nicht in Betracht die Koordinaten

$p = 0,00$ bis $0,25$; 100 berechnet sehr stark; beobachtet sehr schwach.
$p = 0,14$ bis $0,19$; 222 berechnet sehr stark; fehlt.
$p = 0,14$ bis $0,28$; 110 berechnet sehr schwach; beobachtet sehr stark.
$p = 0,24$ bis $0,40$; 111 berechnet sehr stark; beobachtet sehr schwach.
$p = 0,44$ bis $0,50$; 221 berechnet sehr schwach; beobachtet sehr stark. 110 berechnet sehr stark; beobachtet 110 und 221 mit nahezu gleicher, sehr starker Intensität.

Hingegen zeigen für $p = 0,41$ bis $0,42$ die beobachteten und berechneten Intensitäten gute Harmonie. Weiterhin kommt in Betracht, daß die Mehrzahl der im Bereiche $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \leq 1$ verschwindenden Flächen, z. B. 220, 211, 332, ihre Nullintensitäten bei $p = \frac{5}{12} = 0,417$ besitzen. Für diesen Parameterwert bringt die Fig. 10 den Vergleich der berechneten

mit den beobachteten Intensitäten. Letztere sind mit der Marke $\times$, die berechneten mit $\bigcirc$ eingetragen. Die Übereinstimmung ist gut, besonders wenn man zum Vergleich die Intensitäten im Film benachbarter Linien heranzieht. Als einzige Unstimmigkeit zwischen Beobachtung und Berechnung bleibt die in bezug auf Linie 422. Die Unstimmigkeiten bezüglich 322 und 320 erklären sich durch Kombination der Linien von *NaFHF* und *NaF*, sind also nur scheinbare Inkongruenzen.

Somit erhalten die Ionen von *NaFHF* in dem Elementarrhomboeder von $\alpha = 39^\circ 44'$ Polkantenwinkel und 5,17 Å Kantenlänge folgende Koordinaten: *Na*: $[[000]]$; *H*: $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]]$; *F*: $[[\frac{5}{12}\,\frac{5}{12}\,\frac{5}{12}]]$ und $[[\frac{7}{12}\,\frac{7}{12}\,\frac{7}{12}]]$.

Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig. N. F. Nr. 164.

Das Autoren- und Sachregister zu diesem Bande kann erst dem LIX. Bande beigegeben werden.

Der Herausgeber und der Verleger.

Erläuterungen zu nachfolgenden Tafeln II bis VII.

Fig. 1.

Angeschliffenes Handstück. Schiefe Beleuchtung. Natürliche Größe.
Lamellares Magnetkies-Eisenspaterz von der Grube Heinrichsglück bei Salchendorf, 360 m-Sohle.
Dunkle Lamellen = Magnetkies. Helle Zwischenmasse = Eisenspat.
In der Mitte zwei größere Einzelkristalle von Pyrit.

Fig. 2.

Polierter Anschliff. Ungeätzt. Vergrößerung 20 : 1.
Typus 2 des Magnetkies-Spaterzes: Das Innere der Kieslamellen besteht aus unregelmäßig gerundeten Schläuchen von Magnetkies (hell, glatt), um die in konzentrischen rhythmischen Bändern sich Pyrit-, Pyrit-Markasit- und Markasitaggregate ziehen.
Dunkle Zwischenmasse = Eisenspat.

Fig. 3.

Polierter Anschliff. Ungeätzt. Vergrößerung 80 : 1.
Stärkere Vergrößerung eines Magnetkiesschlauches (in der Mitte, weiß, glatt) mit den konzentrischen Bändern von Pyrit-Markasit (hell, rauh) und Spat (dunkel).
Dunkle Zwischenmasse = Eisenspat, oben links = Quarz.

Fig. 4.

Polierter Anschliff. Ungeätzt. Vergrößerung 300 : 1.
Magnetkies (glatt) umgeben von einer Zone ganz kleiner und dicht gestellter Pyritoktaeder. In der Mitte ein größeres würfeliges Pyritskelett.
Die äußersten Bänder sind Pyrit-Markasitaggregate. Dazwischen dunkle Eisenspatbänder.

Fig. 5 ist zu finden auf Seite 321 dieses Bandes.

Fig. 6.

Polierter Anschliff. Geätzt mit heißer *KOH*. Vergrößerung 120 : 1.
Grube Brüderbund bei Eisern. II. Tiefbausohle.
Eisenglanz (helle, narbige Massen und helle Nadeln) in Eisenspat (dunkel) in nesterförmiger Verteilung. Das Innere der Nester besteht aus einer sehr feinkörnigen Eisenglanz-Dispersion, während die gröberkristallinen Lamellen außen in den Eisenspat spießen.
Letzterer ist angeätzt und zeigt Kornstruktur.

Fig. 7.

Polierter Anschliff. Ungeätzt. Vergrößerung 80 : 1.
Grube Brüderbund bei Eisern. II. Tiefbausohle.
Grenze Eisenglanz-Buntkupferkies. Eisenglanz (unten) in verästelten feinkörnigen Massen, mit Eisenspat durchwachsen, ist zunächst umgeben von einer schmalen Zone einer Buntkupferkies-Kupferkiesemulsion (grau, fleckig).
Darauf folgt ein Band Lamellarer Kupferglanz (weiß) und außen endlich Buntkupferkies (grau).

Fig. 8.

Polierter Anschliff. Ungeätzt. Vergrößerung 300 : 1.
Grube Brüderbund bei Eisern. II. Tiefbausohle.
Starke Vergrößerung der Buntkupferkies-Kupferkiesemulsion an der Grenze des Eisenglanzes (unten, schwarz). Kupferkies (weiß) in spindelförmigen, würfelig orientierten Lamellen im Buntkupferkies (grau). (Entmischungsstruktur.)

Fig. 9.

Polierter Anschliff. Mit HNO_3 geätzt. Vergrößerung 300 : 1.
Grube Brüderbund bei Eisern. II. Tiefbausohle.
Lamellarer Kupferglanz (weiß) in Buntkupferkies (grau) orientiert eingelagert. (Entmischungsstruktur.)

Fig. 10.

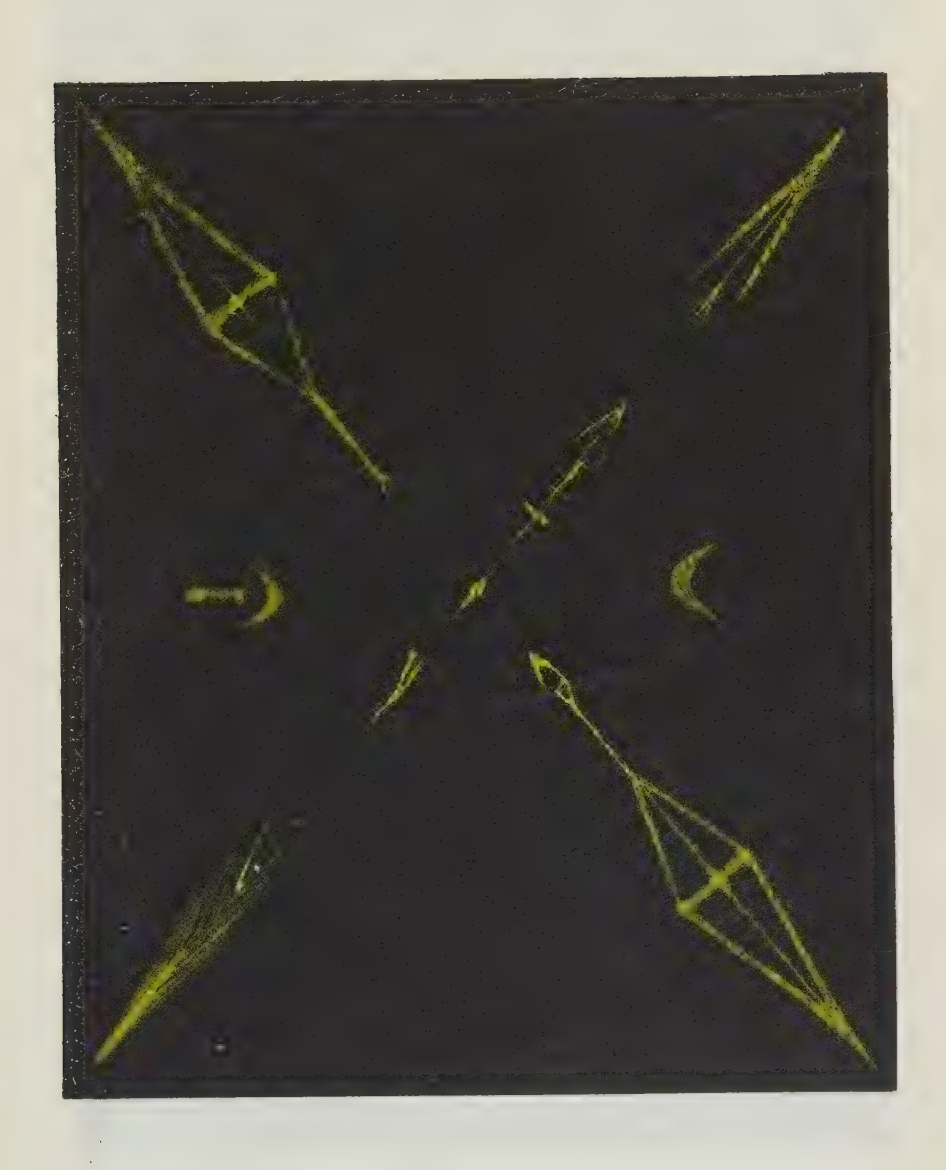
Polierter Anschliff. Mit HNO_3 geätzt. Vergrößerung 150 : 1.
Grube Brüderbund bei Eisern. II. Tiefbausohle.
Lamellarer Kupferglanz (weiß) in Buntkupferkies (grau) orientiert eingelagert. (Entmischungsstruktur.)

Fig. 11.

Polierter Anschliff. Ungeätzt. Vergrößerung 150 : 1.
Entmischungsstruktur in Buntkupferkies: In den einzelnen Individuen von Buntkupferkies (grau) sind auf den Würfelflächen spindelförmige Lamellen von Kupferkies (ganz weiß) orientiert eingelagert. Auf den Korngrenzen hat sich netzförmig Lamellarer Kupferglanz (etwas weniger hell) ausgeschieden.

Fig. 12.

Polierter Anschliff. Ungeätzt. Vergrößerung 30 : 1.
Grube Brüderbund bei Eisern. II. Tiefbausohle.
Grenze Buntkupferkies (grau) gegen den ursprünglichen Kupferkies (hell). Der ursprüngliche Kupferkies wird durch die pyrometamorphe Beeinflussung in Buntkupferkies umgewandelt, der netz- und maschenförmig in den Kupferkies vordringt.



Verlag von **Wilhelm Engelmann**, Leipzig





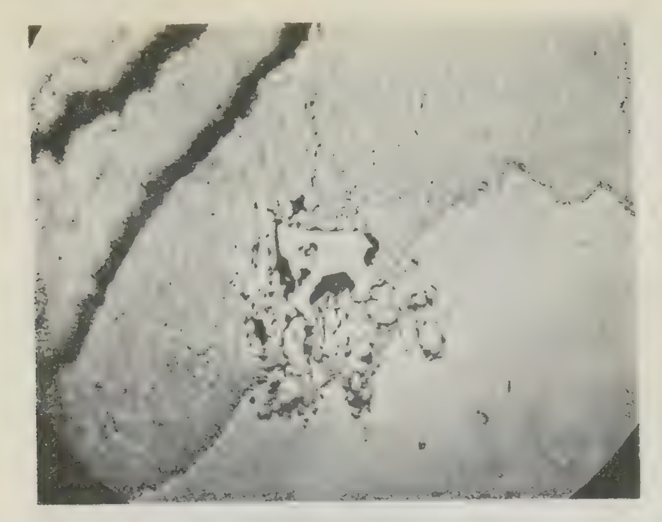
Schneiderhöhn. Figur 1. Nat. Größe



Figur 2. *Vergr. 20:1*



Schneiderhöhn. *Figur 3.* *Vergr. 80:1*

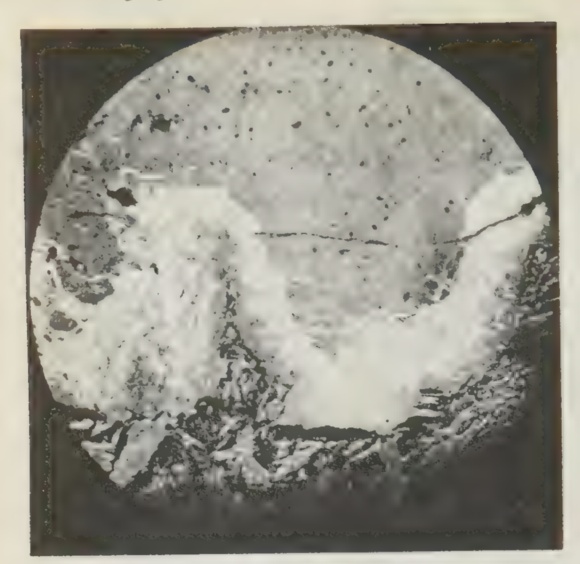


Figur 4. *Vergr. 300 : 1*

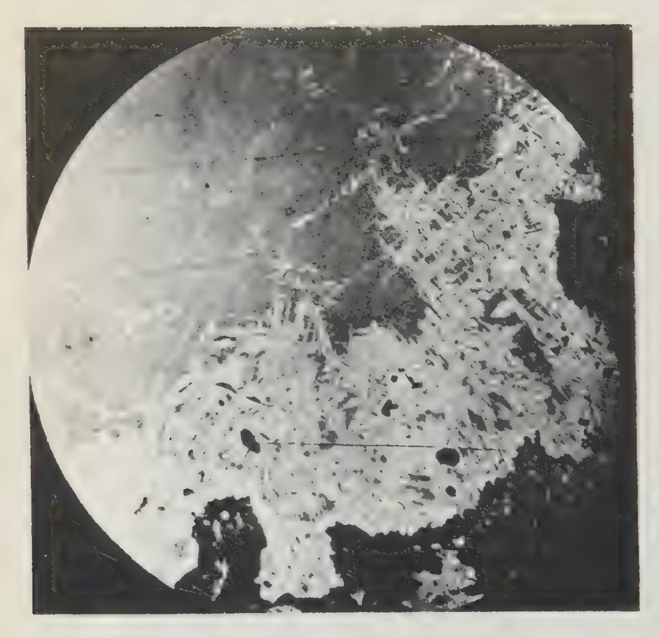
Figur 5 ist zu finden auf Seite 321 dieses Bandes.



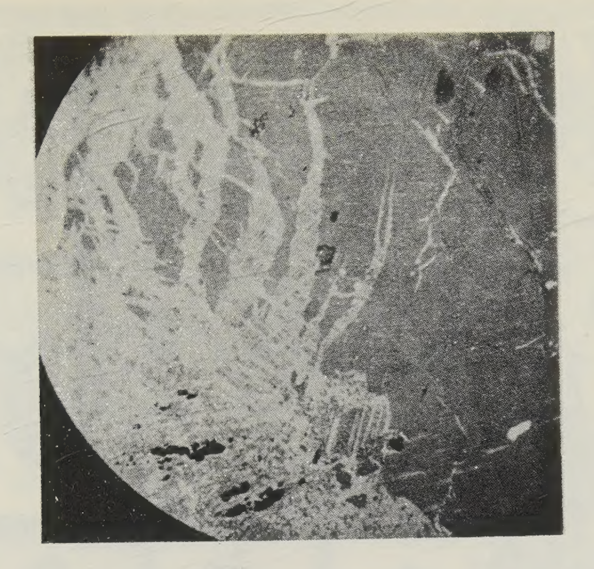
Schneiderhöhn. *Figur 6.* *Vergr. 120 : 1*



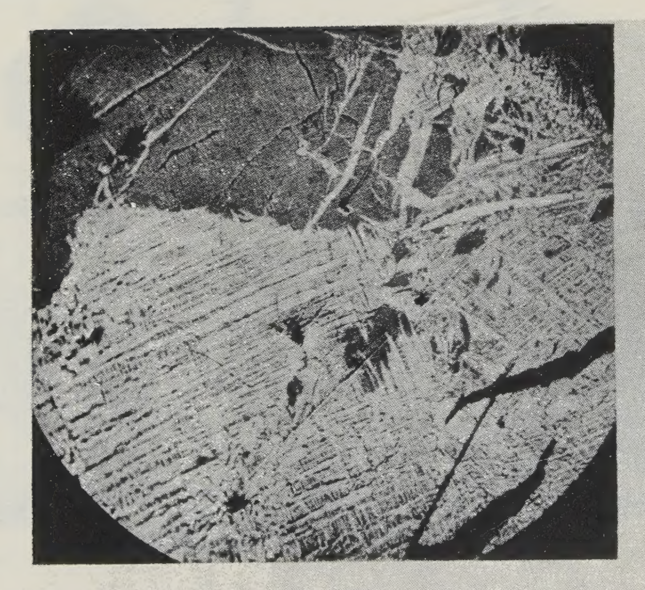
Figur 7. *Vergr. 80 .*



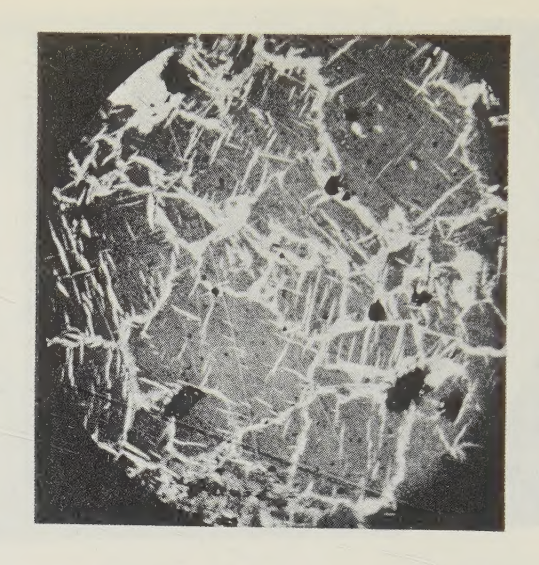
öhn. *Figur 8.* *Vergr. 300 : 1*



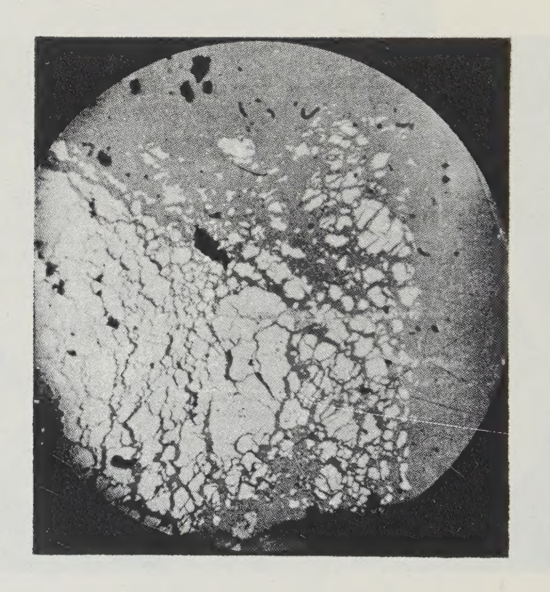
Figur 9. Vergr. 300 : 1



Schneiderhöhn. Figur 10. Vergr. 150 : 1

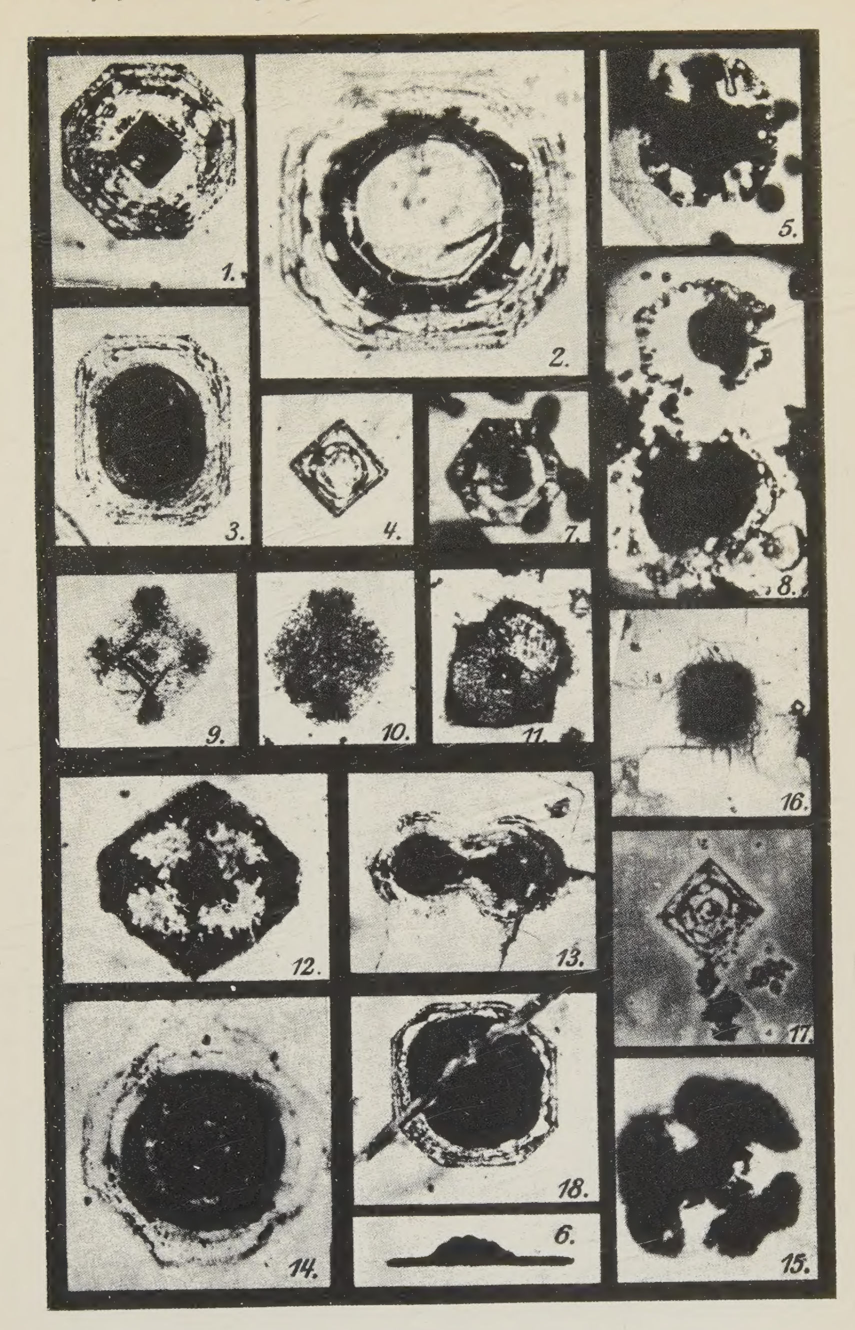


Figur 11. *Vergr. 150:1*



Schneiderhöhn. *Figur 12.* *Vergr. 30:1*

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



Steinmetz.

